

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-127350

(P2001-127350A)

(43) 公開日 平成13年5月11日 (2001.5.11)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マ-ト* (参考)

H 0 1 L 35/22

H 0 1 L 35/22

C 0 1 G 15/00

C 0 1 G 15/00

B

H 0 1 L 35/34

H 0 1 L 35/34

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2000-244833 (P2000-244833)

(22) 出願日 平成12年8月11日 (2000.8.11)

(31) 優先権主張番号 特願平11-230946

(32) 優先日 平成11年8月17日 (1999.8.17)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(72) 発明者 藤田 顕二郎

神奈川県横浜市西区西戸部町2-167

(72) 発明者 中村 和郎

神奈川県横浜市中区永田台27-19

(72) 発明者 山下 敏

東京都世田谷区代田1-32-2

(74) 代理人 100103159

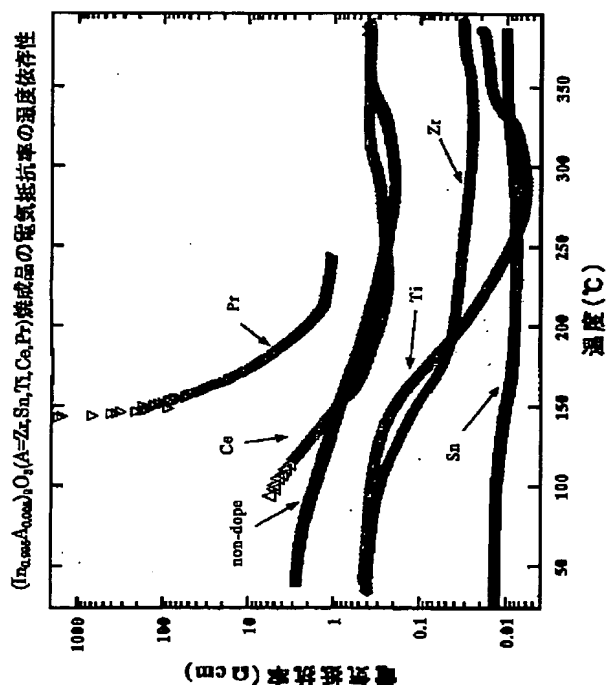
弁理士 加茂 裕邦

(54) 【発明の名称】 熱電変換材料及び熱電変換素子

(57) 【要約】

【課題】 低温から800℃以上にも及ぶ広い温度領域にわたって高い性能を有するn型酸化物熱電変換材料、およびこれを用いた熱電変換素子を得る。

【解決手段】 In_2O_3 を主体とするn型酸化物熱電変換材料であって、基本酸化物 In_2O_3 に対してZr、Sn、Ti、Ce、V、Hf、Os及びIrから選ばれた少なくとも1種の4価の元素をドーピングしたn型酸化物熱電変換材料、および、このn型酸化物熱電変換材料を用いた熱電変換素子。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 In_2O_3 を主体とするn型酸化物熱電変換材料であって、基本酸化物 In_2O_3 に対してZr、Sn、Ti、Ce、V、Hf、Os及びIrから選ばれた少なくとも1種の4価の元素をドーピングしてなることを特徴とするn型酸化物熱電変換材料。

【請求項2】 In_2O_3 を主体とするn型酸化物熱電変換材料であって、基本酸化物 In_2O_3 に対してZr、Sn及びTiから選ばれた少なくとも1種の元素をドーピングしてなることを特徴とするn型酸化物熱電変換材料。

【請求項3】 In_2O_3 を主体とし、式 $(\text{In}_{1-x}\text{Ax})_2\text{O}_3$ で表されるn型酸化物熱電変換材料。ただし、式中、AはZr、Sn及びTiから選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $x=0.00005\sim 0.1$ である。

【請求項4】 In_2O_3 を主体とし、Zr、Sn、Ti、Ce、V、Hf、Os及びIrから選ばれた少なくとも1種の4価の元素をドーピングしてなるn型酸化物熱電変換材料であって、基本酸化物 In_2O_3 に対してZr、Sn、Ti、Ce、V、Hf、Os及びIrから選ばれた少なくとも1種の4価の元素をドーピングした酸化物を還元し得る雰囲気中でアニール処理してなることを特徴とするn型酸化物熱電変換材料。

【請求項5】 In_2O_3 を主体とし、式 $(\text{In}_{1-x}\text{Ax})_2\text{O}_3$ で表されるn型酸化物熱電変換材料であって、 In_2O_3 を主体とし、式 $(\text{In}_{1-x}\text{Ax})_2\text{O}_3$ で表される酸化物を還元し得る雰囲気中でアニール処理してなることを特徴とするn型酸化物熱電変換材料。ただし、式中、AはZr、Sn及びTiから選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $x=0.00005\sim 0.1$ である。

【請求項6】 In_2O_3 を主体とし、Zr、Sn、Ti、Ce、V、Hf、Os及びIrから選ばれた少なくとも1種の4価の元素をドーピングしてなるn型酸化物熱電変換材料であって、 In_2O_3 又は焼成により In_2O_3 を生成する材料とZr、Sn、Ti、Ce、V、Hf、Os及びIrから選ばれた少なくとも1種の4価の元素を含む材料からなる原料混合物を還元し得る雰囲気中で焼成してなることを特徴とするn型酸化物熱電変換材料。

【請求項7】 In_2O_3 を主体とし、式 $(\text{In}_{1-x}\text{Ax})_2\text{O}_3$ で表されるn型酸化物熱電変換材料であって、 In_2O_3 又は焼成により In_2O_3 を生成する材料とZr、Sn及びTiから選ばれた少なくとも1種の4価の元素を含む材料からなる原料混合物を還元し得る雰囲気中で焼成してなることを特徴とするn型酸化物熱電変換材料。ただし、式中、AはZr、Sn及びTiから選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $x=0.00005\sim 0.1$ である。

【請求項8】 In_2O_3 からなるn型酸化物熱電変換材料であって、 In_2O_3 又は焼成により In_2O_3 を生成する材料を還元し得る雰囲気中で焼成してなることを特徴とするn型酸化物熱電変換材料。

【請求項9】 上記還元し得る雰囲気が窒素または窒素を含むガス雰囲気であることを特徴とする請求項4～8のいずれかに記載のn型酸化物熱電変換材料。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載のn型酸化物熱電変換材料を用いてなることを特徴とする熱電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、基本組成： In_2O_3 に対して特定元素をドーピングしてなる新規且つ有用なn型酸化物熱電変換材料及びこれを用いた熱電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 熱電変換素子では、p型熱電変換材料のほか、必ずn型熱電変換材料が必要である。従来、熱電変換素子の熱電変換材料としては、その代表的な材料として、例えば Bi_2Te_3 、 PbTe 、 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 、 FeSi_2 などの金属間化合物が用いられている。しかし、これらは非酸化物系熱電変換材料であるため、特に高温域での耐久性の面で問題があり、このためそのような雰囲気での長期間の使用に耐え得るためには、できれば酸化物系の熱電変換材料であるのが望まれる。

【0003】 本発明者等は、このような観点を含めて、酸化物系熱電変換材料について各種多方面から検討、研究を進めているが、その一環として、酸化耐性が高く、低温から高温に至る幅広い温度範囲で優れた特性を有する高性能の酸化物系熱電変換材料を先に開発している（特開平9-321346号、特開平10-256612号、特開平11-266038号）。このうち特開平9-321346号の材料は、元素組成式 ACo_xO_y （式中、AはLi、Na又はKであり、 x は $1\leq x\leq 2$ 、 y は $2\leq y\leq 4$ である）で表わされる物質からなる熱電変換材料、及び、元素組成式 $(\text{AzB}_{1-z})\text{Co}_x\text{O}_y$ 〔式中、AはLi、Na又はK、BはMg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Bi又はTeであり、 z は $0< z< 1$ の範囲であり、 x は $1\leq x\leq 2$ 、 y は $2\leq y\leq 4$ である〕で表わされる物質からなる熱電変換材料である。特開平10-256612号の材料は、上記元素組成式のCoサイトにMn、Fe又はCuを含む熱電変換材料である。

【0004】 特開平11-266038号の材料は、

(1) 元素組成式 $(\text{NapB}_{1-p})(\text{Co}_z\text{A}_{1-z})_x\text{O}_y$ で表わされる物質からなる熱電変換材料〔ただし式中、 x は $1\leq x\leq 2$ 、 y は $2\leq y\leq 4$ 、 p は $0< p\leq 1$ 、 z は $0< z\leq 1$ であり（ p と z が共に1の場合を除く）、B又はA若しくはB及びAは、それぞれ、Ag、Li、ランタノイド、Ti、Mo、W、Zr、V、Crから選ばれた1種又は2種以上の元素を示す〕、(2) 元素組成式 $(\text{NapB}_{1-p})(\text{Co}_z\text{A}_{1-z-q}\text{Cu}_q)_x\text{O}_y$ で表わされる物質からなる熱電変換材料〔ただし式中、 x は1

$\leq x \leq 2$ 、 y は $2 \leq y \leq 4$ 、 p は $0 < p \leq 1$ であり、 z 及び q は、 $0 < z < 1$ 、 $0 < q < 1$ 、 $z \leq 1 - q$ であり(p が1で且つ z が $1 - q$ の場合を除く)、 B 又は A 若しくは B 及び A は、それぞれ、 Ag 、 Li 、ランタノイド、 Ti 、 Mo 、 W 、 Zr 、 V 、 Cr から選ばれた1種又は2種以上の元素を示す]である。

【0005】ところが、上記酸化物材料は p 型であるため、熱電変換素子を構成するためには、 n 型熱電変換材料が必要であり、 p 型酸化物材料に対しては両者の接合性や熱膨張率の面からも n 型の酸化物材料の開発が望まれる。これまで報告されている n 型酸化物としては、 $CdInO_4$ ($MgIn_2O_4$)系酸化物(特開平7-291627号)や $Ba_{1-x}Sr_xPbO_3$ 系酸化物(特開平10-139543号)がある。しかし、これらは幾つかの難点があり、必ずしも十分な材料とはいえない。例えば $CdInO_4$ ($MgIn_2O_4$)系酸化物は Cd を含み、 $Ba_{1-x}Sr_xPbO_3$ 系酸化物は基本構造に Pb (鉛)を含んでおり、毒性の面で難点がある。また、これらの熱電性能は高温で低下する傾向があり、しかもこれらは主構成元素が3成分以上であり、材料製造上のデメリットがある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、 n 型熱電変換材料に関する以上の事情に鑑み、 n 型酸化物系の熱電変換材料を探索し、各種実験、検討を行ったところ、酸化インジウム(In_2O_3)に特定元素をドーブした酸化物が n 型熱電変換材料として優れた性能を有することを見出した。すなわち、本発明は、基本組成 In_2O_3 、すなわち基本酸化物 In_2O_3 に対して特定元素をドーブしてなる新規且つ有用な n 型酸化物熱電変換材料、およびこれを用いた熱電変換素子を提供することを目的とする。

【0007】また、上記酸化インジウム(In_2O_3)に特定元素をドーブした材料は、還元し得る雰囲気中でアニール処理することによりその性能をさらに改善し得ることを見出し、さらにこれら還元し得る雰囲気中でのアニール処理は酸化インジウム(In_2O_3)自体についてもその性能の改善に有効であることを見出した。すなわち、本発明は、基本酸化物 In_2O_3 に特定元素をドーブした材料、または酸化インジウム(In_2O_3)自体を、還元し得る雰囲気中でアニール処理してなる新規且つ有用な n 型酸化物熱電変換材料、およびこれを用いた熱電変換素子を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は(1) In_2O_3 を主体とする n 型酸化物熱電変換材料であって、基本酸化物 In_2O_3 に対して Zr 、 Sn 、 Ti 、 Ce 、 V 、 Hf 、 Os 及び Ir から選ばれた少なくとも1種の4価の元素をドーブしてなることを特徴とする n 型酸化物熱電変換材料を提供する。

【0009】本発明は(2) In_2O_3 を主体とする n 型酸化物熱電変換材料であって、基本酸化物 In_2O_3 に対して Zr 、 Sn 及び Ti から選ばれた少なくとも1種の元素をドーブしてなることを特徴とする n 型酸化物熱電変換材料を提供する。

【0010】本発明は(3) In_2O_3 を主体とし、式 $(In_{1-x}Ax)_2O_3$ で表される n 型酸化物熱電変換材料(式中、 A は Zr 、 Sn 及び Ti から選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $x=0.00005 \sim 0.1$ である)を提供する。

【0011】本発明は(4) In_2O_3 を主体とし、 Zr 、 Sn 、 Ti 、 Ce 、 V 、 Hf 、 Os 及び Ir から選ばれた少なくとも1種の4価の元素をドーブしてなる n 型酸化物熱電変換材料であって、基本酸化物 In_2O_3 に対して Zr 、 Sn 、 Ti 、 Ce 、 V 、 Hf 、 Os 及び Ir から選ばれた少なくとも1種の4価の元素をドーブした酸化物を還元し得る雰囲気中でアニール処理してなることを特徴とする n 型酸化物熱電変換材料を提供する。

【0012】本発明は(5) In_2O_3 を主体とし、式 $(In_{1-x}Ax)_2O_3$ で表される n 型酸化物熱電変換材料であって、 In_2O_3 を主体とし、式 $(In_{1-x}Ax)_2O_3$ で表される酸化物を還元し得る雰囲気中でアニール処理してなることを特徴とする n 型酸化物熱電変換材料(式中、 A は Zr 、 Sn 及び Ti から選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $x=0.00005 \sim 0.1$ である)を提供する。

【0013】本発明は(6) In_2O_3 を主体とし、 Zr 、 Sn 、 Ti 、 Ce 、 V 、 Hf 、 Os 及び Ir から選ばれた少なくとも1種の4価の元素をドーブしてなる n 型酸化物熱電変換材料であって、 In_2O_3 又は焼成により In_2O_3 を生成する材料と Zr 、 Sn 、 Ti 、 Ce 、 V 、 Hf 、 Os 及び Ir から選ばれた少なくとも1種の4価の元素を含む材料からなる原料混合物を還元し得る雰囲気中で焼成してなることを特徴とする n 型酸化物熱電変換材料を提供する。

【0014】本発明は(7) In_2O_3 を主体とし、式 $(In_{1-x}Ax)_2O_3$ で表される n 型酸化物熱電変換材料であって、 In_2O_3 又は焼成により In_2O_3 を生成する材料と Zr 、 Sn 及び Ti から選ばれた少なくとも1種の4価の元素を含む材料からなる原料混合物を還元し得る雰囲気中で焼成してなることを特徴とする n 型酸化物熱電変換材料(式中、 A は Zr 、 Sn 及び Ti から選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $x=0.00005 \sim 0.1$ である)を提供する。

【0015】本発明は(8) In_2O_3 からなる n 型酸化物熱電変換材料であって、 In_2O_3 又は焼成により In_2O_3 を生成する材料を還元し得る雰囲気中で焼成してなることを特徴とする n 型酸化物熱電変換材料を提供する。

【0016】本発明は(9)上記(1)～(8)のいず

れかのn型酸化物熱電変換材料を用いてなることを特徴とする熱電変換素子を提供する。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明のn型酸化物熱電変換材料は、 In_2O_3 を主体とするn型酸化物熱電変換材料であって、基本組成： In_2O_3 、すなわち基本酸化物 In_2O_3 に対して少なくとも1種の4価の元素をドーピング(doping)してなることを特徴とする。ここで、4価の元素の例としてはZr、Sn、Ti、Ce、V、Hf、Os、Irなどが挙げられる。本発明においては、これらの少なくとも1種の元素、すなわちそれら元素の1種又は2種以上がドーピングされる。

【0018】これらのうち、Zr、Sn、Tiをドーピングした酸化物は熱電変換材料として特に優れた特性、性能を有する。ドーピングする元素がZr、Sn、Tiである場合には、組成式： $(\text{In}_{1-x}\text{Ax})_2\text{O}_3$ で表される。ここで、式中、AはZr、Sn、Tiから選ばれた少なくとも1種の元素であり、 $x=0.00005\sim0.1$ 、好ましくは $x=0.00005\sim0.05$ 、さらに好ましくは $0.0001\sim0.01$ である。

【0019】本発明のn型酸化物熱電変換材料は、各種酸化物を製造する場合と同様にして製造することができる。すなわち、 In_2O_3 又は焼成により In_2O_3 を生成する材料とドーピング用の元素を含む材料を原料とし、これらを粉末等として均一に混合し、空気等のガス雰囲気中で焼成することにより得られる。焼成温度は、特に限定されないが、 $900\sim1200^\circ\text{C}$ の範囲であるのが好ましい。なお、この場合、原料を混合した後、焼成する前に、空気等の雰囲気中で仮焼してもよい。

【0020】このn型酸化物熱電変換材料は、焼成後、還元し得る雰囲気中で熱処理することにより、すなわち還元し得る雰囲気中でアニール処理(annealing)することにより、その熱電性能、特に電気抵抗率をさらに改善することができ、これに伴いパワーファクター及び性能指数をさらに改善することができる。アニール処理の温度は、特に限定されないが、 $600\sim1150^\circ\text{C}$ の範囲であるのが好ましい。例えば、ドーピング元素がCeの場合、還元し得る雰囲気中でのアニール処理前は、その熱電材料としての特性は基本酸化物 In_2O_3 と同等ないしほぼ同等であるが、還元し得る雰囲気中でアニール処理することにより基本酸化物 In_2O_3 に対してその熱電材料としての熱電性能が格段に改善される。また、これら還元し得る雰囲気中でのアニール処理、または還元し得る雰囲気中での焼成は酸化インジウム(In_2O_3)自体についてもその性能の改善に有効である。

【0021】上記還元し得る雰囲気中でのアニール処理は、例えば上記のような高温に保持した炉中に該材料を置き、還元し得るガスを炉中に流通させることにより行うことができる。還元し得るガスとしては、該材料を還元し得るガスであれば特に限定されないが、好ましく

は窒素又は窒素を含むガスが用いられる。還元し得るガスは、上記のように流通させるに代えて、密閉ガス雰囲気としてもよい。すなわち、焼成炉等の密閉した還元し得るガスの雰囲気中に該材料を置き、該ガス雰囲気を上記のような温度に保持して処理してもよい。このほか、還元し得る雰囲気中でのアニール処理は、上記のような高温に保持した真空炉中に該材料を置き熱処理することで行ってもよい。

【0022】また、上記のように焼成した後に還元し得る雰囲気中でアニール処理するのに代えて、焼成を経ずに還元し得る雰囲気中で熱処理してもよい。すなわち焼成を経ずに還元し得る雰囲気中で焼成してもよい。この場合、 In_2O_3 又は焼成により In_2O_3 を生成する材料とZr、Sn、Ti、Ce、V、Hf、OsおよびIrから選ばれた少なくとも1種の4価の元素を含む材料からなる原料混合物を還元し得る雰囲気中で焼成する。酸化インジウム(In_2O_3)自体について適用する場合には、 In_2O_3 又は焼成により In_2O_3 を生成する材料を還元し得る雰囲気中で焼成する。この焼成温度は、特に限定されないが、上記アニール処理の温度と同様の温度、すなわち $600\sim1150^\circ\text{C}$ の範囲であるのが好ましい。

【0023】上記「焼成により In_2O_3 を生成する材料」としては酸素を含む材料が用いられる。また、その混合後、空気等の酸化雰囲気中で仮焼し、次いで還元し得る雰囲気中で焼成してもよい。この場合には、酸化雰囲気中での仮焼により酸化されるので、上記「焼成により In_2O_3 を生成する材料」としては酸素を含む材料とは限らず、仮焼により酸化される材料を用いることができる。Zr、Sn、Ti、Ce、V、Hf、OsおよびIrから選ばれた少なくとも1種の4価の元素を含む材料のそれら元素は、仮焼、焼成時に In_2O_3 にドーピングされる。

【0024】例えば、それら材料を粉末等として均一に混合し、得られた混合物を焼成炉中に置いて還元し得る雰囲気中で焼成する。これにより上記焼成後の材料を還元し得る雰囲気中で熱処理して得られるn型酸化物熱電変換材料と同等ないしほぼ同等のn型酸化物熱電変換材料が得られる。還元し得る雰囲気を形成するガスとしては、該材料を還元し得るガスであれば特に限定されないが、好ましくは窒素又は窒素を含むガスが用いられる。該ガスによる雰囲気の形成は、流通させるに代えて、密閉還元ガス雰囲気としてもよい。この場合の熱処理、すなわち焼成を経ないでの還元し得る雰囲気中での焼成についても、上記のような高温に保持した真空炉中に該材料を置き熱処理することで行ってもよい。

【0025】熱電変換材料は①ゼーベック係数(絶対数)が高い(大きい)方がよく、②電気抵抗率は低い(小さい)方がよく、③熱伝導率は低い(小さい)方がよく、④パワーファクターと⑤性能指数は高い(大き

い) 方がよいが、これらのうち、④パワーファクターは、下記式(1)のとおりに、①ゼーベック係数 α と②電気抵抗率 ρ から計算され、⑤性能指数 z は、下記式(2)のとおりに、①ゼーベック係数 α 、②電気抵抗率

ρ 、③熱伝導率 λ から計算される。

【0026】

【数 1】

$$\text{パワーファクター (W/mK}^2\text{)} = \frac{(\text{ゼーベック係数 } \alpha \text{ (V/K)})^2}{\text{抵抗率 } \rho \text{ (}\Omega \cdot \text{cm)}} \times 100 \quad (1)$$

【0027】

【数 2】

$$\text{性能指数 } Z \text{ (K}^{-1}\text{)} = \frac{(\text{ゼーベック係数 } \alpha \text{ (V/K)})^2}{\text{抵抗率 } \rho \text{ (}\Omega \cdot \text{cm)} \cdot \text{熱伝導率 } \lambda \text{ (W/mK)}} \times 100 \quad (2)$$

【0028】本発明に係る基本酸化物 In_2O_3 に対して4価の元素をドーブしたn型酸化物熱電変換材料は、基本酸化物 In_2O_3 に対して、②電気抵抗率と③熱伝導率が改善され、特に②電気抵抗率が格段に改善され、この結果、④パワーファクターと⑤性能指数が大きく改善される。なお、①ゼーベック係数は In_2O_3 に対して小さくなるが、本発明に係る基本酸化物 In_2O_3 に対して4価の元素をドーブしたn型酸化物熱電変換材料では、特に②電気抵抗率が格段に改善され、併せて③熱伝導率も改善されることから、熱電変換材料として特に重要な性能である④パワーファクターと⑤性能指数が大きく改善される。

【0029】このように、本発明において、4価の元素をドーブすることで熱電変換材料として優れた特性が得られる、その理由は明らかではないが、後述のとおりにPr(プラセオジム)のような3価元素のドーブでは改善は見られないことから、4価元素のドーブが、基本酸化物 In_2O_3 に対して、電気抵抗率の低下、また熱伝導率の低下に寄与し、何らかの有効な作用を及ぼしているものと思われる。

【0030】また、本発明に係るn型酸化物熱電変換材料は、液体窒素温度(−196℃)というような低温から室温、室温から800℃以上という広い温度範囲で有効な熱電性能を備えている。その熱電性能は、温度が高くなっても低下せず、温度が高くなるに従い反って上昇する。

【0031】 In_2O_3 の原料としては、焼成により In_2O_3 を生成し得る原料であれば特に限定はなく、その例としては例えば金属(In)、インジウム酸 $[\text{In}(\text{OH})_3, \text{In}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ 、ハロゲン化物 $(\text{InBr}, \text{InCl}_2, \text{InBr}_2, \text{InI}_2, \text{InF}_3, \text{InBr}_3 \text{等})$ 、硝酸塩 $[\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ などが用いられる。 In_2O_3 の原料としては、酸化物(In_2O_3)自体を用いてもよく、焼成により4価の元素がドーブされる。 In_2O_3 にドーブするZr源としては、例えば金属(Zr)、酸化物(ZrO_2 等)、有機酸塩 $[\text{Zr}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4]$ 、ハロゲン化物($\text{ZrCl}_3, \text{ZrCl}_4$)、オキシハロゲン化物($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}$

2O等)などが用いられる。

【0032】Sn源としては、例えば金属(Sn)、酸化物(SnO_2)、錫酸($\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)、水酸化物 $[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ 、硝酸塩 $[\text{Sn}(\text{NO}_3)_4]$ 、硫酸塩 $[\text{Sn}(\text{SO}_4)_4]$ 、ハロゲン化物($\text{SnCl}_4, \text{SnI}_4$ 等)などが用いられる。Ti源としては、例えば金属(Ti)、酸化物($\text{Ti}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2$ 等)、水酸化物 $[\text{Ti}(\text{OH})_3 \text{等}]$ 、硫酸塩 $[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2]$ 、ハロゲン化物($\text{TiCl}_4, \text{TiI}_4$ 等)などが用いられる。他の4価の元素源としては、単体、酸化物、その他、 In_2O_3 に対してドーブし得る形のものであれば用いられる。

【0033】本発明のn型酸化物熱電変換材料は、それらの原料を例えば粉末等として均一に混合し焼成するだけで得られる。このため製造しやすく、材料自体の製造上のメリットも大きい。また、ドーブ元素がZr、Tiである場合、構成元素がIn、Zr、Ti及び酸素であり、毒性元素を含んでいないため安全である。さらに、ドーブ元素がZr、Sn、Tiである場合、希少元素、貴金属等を含んでいないことから比較的安価であり、産業利用上のメリットが非常に大きい。

【0034】本発明の熱電変換素子は、上記n型酸化物熱電変換材料を用いてなることを特徴とする。本発明に係るn型熱電変換材料を用いて、温度差から電力を取り出したり、逆に電力を加えてヒートポンプとして冷却又は加熱に用いる熱電変換素子を構成することができる。熱電変換素子を構成する仕方としては、熱電変換材料を用いて熱電変換素子を構成する従来における態様と同様に構成することができる。本発明のn型酸化物熱電変換材料と共に用いられるp型熱電変換材料としては、非酸化物系、酸化物系ともに用いられるが、低温から高温にわたる耐久性、熱膨張率、電極材料との接合性、その他の諸点から、酸化物系の熱電変換材料であるのが好ましく、その例としては前述のような酸化物系の熱電変換材料が用いられる。

【0035】図1はその熱電変換素子の一態様を原理的に説明する模式図であり、熱電変換材料としてp型半導体(p型熱電変換材料)1とn型半導体(n型熱電変換

材料) 2とを組み合わせたものである。3は高温側接合部、4は低温側接合部であり、Qは高温熱源、Thは高温側温度、Tcは低温側温度を示し、またSは絶縁空間である。高温側接合部には高温側電極5を共通に設け、低温側接合部には低温側電極6、7が別個に設けられている。

【0036】このような熱電変換素子において、高温側接合部3と低温側接合部4との間に温度差 $\Delta T = T_h - T_c$ を与えると、両電極間(5と6及び7との間)に電圧が発生する。それ故、低温側の両電極6と7との間に負荷(R)を接続すると電流(I)が流れ電力(W)として取り出すことができる。本発明に係るn型酸化物熱電変換材料は約 -196°C (液化窒素温度)というような低温から 800°C 、あるいはそれ以上というような高温まで有効であるため、温度差 $\Delta T = T_h - T_c$ を大きくとれるので非常に有利である。本発明の熱電変換素子は、例えば図1に示すようなp型熱電変換材料とn型熱電変換材料の対を必要対だけ連結することにより構成される。

【0037】上記とは逆に、両電極間に電圧をかけて電

使用した原料

	原料	純度	試薬会社
In	In_2O_3	4N 5N	(株)高純度化学研究所 (株)高純度化学研究所
Sn	SnO_2	4N	(株)高純度化学研究所
Zr	ZrO_2	3N	三津和化学薬品(株)
Ti	TiO_2	3N	(株)レアメタリック
Nd	Nd_2O_3	3N	(株)高純度化学研究所
Pr	Pr_2O_3	3N	(株)高純度化学研究所
Cu	CuO	4N	(株)高純度化学研究所
Ba	BaCO_3	3N5	(株)高純度化学研究所
La	La_2O_3	高純度(3N相当)	阿南化成(株)
Eu	Eu_2O_3	高純度(3N相当)	阿南化成(株)
	Eu	3N	三津和化学薬品(株)
W	WO_3	4N	(株)高純度化学研究所
	W	3N	三津和化学薬品(株)
Mo	MoO_3	4N	(株)高純度化学研究所
P	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	2N	関東化学(株)
Nb	Nb_2O_5	3N	和光純薬工業(株)
	Nb	3N	三津和化学薬品(株)
Gd	Gd_2O_3	(3N相当)	阿南化成(株)
Ta	Ta_2O_5	3N	(株)高純度化学研究所

(備考) 2N、3N、3N5、4N、5Nとはそれぞれ純度99重量%、99.9重量%、99.95重量%、99.99重量%、99.999重量%を表す。

【0040】《製造例》表1に示す各種原料の粉末を各種組成となるように秤量し、適量のエタノールを添加し乳鉢で均一に混合し、混合を続けながらエタノール分を蒸発させた後、 100°C の恒温槽で1晩乾燥させた。得られた混合粉末を1軸プレスにより円柱状に成形し(プレス型の内径 $=20\text{mm}\phi$ 、高さ $\approx 15\text{mm}$ 、プレス荷重 $=3000\text{kgf}$)、アルミナ製ルツボ〔(株)ニッカトー社製、SSA-S〕に入れて、空气中、温度9

流を流すと、ペルチェ効果により、高温側接合部3と低温側接合部4のうち一方の接合部が加熱され、他方の接合部が冷却され、その間に温度差 $\Delta T = T_h - T_c$ が発生する。その際、例えば高温側接合部を一定温度に保持しておく、低温側接合部側から冷熱を取り出すことができる。本明細書における「熱電変換材料」とは熱を電気へ変換する場合と電気を熱に変換する場合の両方を含む意味である。本発明のペルチェ素子についても、例えば図1に示すようなp型熱電変換材料とn型熱電変換材料の対を必要対だけ連結することにより構成される。

【0038】

【実施例】以下、実施例に基づき本発明をさらに詳しく説明するが、本発明がこれら実施例に限定されないことは勿論である。表1に実施例で用いた原料について幾つかの例を示している。なお、表1中「Nd」以降に記載した原料は、本発明に係るn型酸化物熱電変換材を見出すに到るまでに用いた原料である。

【0039】

【表1】

00°C で24時間仮焼した。

【0041】仮焼した試料を粉砕、混合した。得られた混合粉末を、 100°C の恒温槽で十分乾燥させた後、1軸プレスにより成形し(プレス荷重 $=3000\text{kgf}$)、幅 7mm 、長さ 25mm 、厚さ約 2mm の短冊形に成形した。その後、上記アルミナ製ルツボに入れて、空气中、温度 1100°C で12時間本焼成した。この本焼成は、ルツボ中に置いたアルミナ板の上に同じ組成の

仮焼した粉末をひき、その上に成形体をのせ、さらに仮焼粉末で成形体をおおい、アルミナ製の蓋を被せて、焼成した。こうして各種焼成品（焼結体）を得た。

【0042】また、以上のようにして得られた各種焼成品を種々の還元雰囲気中でアニール処理を行った。このうち窒素雰囲気中のアニール処理は下記（１）～（２）の２通りの条件で行った。

（１）試料をアルミナ製管状炉（内径＝105mmφ、長さ＝約1m20cm）内に配置し、温度1100℃で12時間、窒素を毎分50mL（50ミリリットル）で流通させて実施した。以下、この還元条件を「還元雰囲気

気アニール処理１」という。

（２）試料を雰囲気制御炉内に配置し、900℃で10時間、窒素を毎分5mL（5ミリリットル）で流通させて実施した。以下、この還元条件を「還元雰囲気アニール処理２」という。

【0043】表２は、こうして得られた焼成品及び窒素アニール品（還元雰囲気アニール処理１による）の幾つかの試料について、その性状、密度を示したものである。

【0044】

【表 2】

In_2O_3 系試料の色と密度

	空気中 焼成品		N_2 気流下 アニール品	
	色	密度 (g/cm^3)	色	密度 (g/cm^3)
In_2O_3	黄	3.96	黄	3.80
$(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.0001$)	黄	4.06	薄い黄	3.77
$(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.01$)	灰黄緑	4.02	薄いグレー	3.78
$(\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.0001$)	黄	3.85	黄	3.64
$(\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.01$)	黄	4.06	薄い黄	3.65
$(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.0001$)	黄	3.97	黄	3.57
$(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.01$)	薄い灰緑	3.91	薄いグレー	3.65

【0045】また、各焼成品（焼結体）、各窒素アニール品はすべての組成についてX線回折測定（XRD）を行った。図2～12にその幾つかの例についてのXRDパターンを示している。図7～10は還元雰囲気アニール処理１による N_2 （窒素）アニール品、図11～12は還元雰囲気アニール処理２による窒素アニール品である。なお、図2～12の縦軸の括弧内（A.U.）は（Arbitrary Unit）の略である。図2～12のとおり、各焼成品及び各窒素アニール品は、いずれも単相の In_2O_3 であり、 ZrO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 等のピークは殆どみられず、Zr、Sn、Ti、Ce等の成分が In_2O_3 に実質的にドーパされていることを示している。

【0046】《性能評価試験》前記各種試料について性能評価試験を実施した。電気抵抗率、ゼーベック係数、熱伝導率の測定は下記のとおり行い、パワーファクター、性能指数Zの算出はそれらの実測値に基づき下記のとおり行った。

〈性能測定1：電気抵抗率の測定〉電気抵抗率（ $\Omega \cdot \text{cm}$ ）の測定は、各短冊形焼成体試料を室温で、また電気炉内に入れて所定の温度に加熱し、4探針法で測定した。4探針法は直流4端子法と同様な原理に基づくもので、室温の測定においては抵抗率自動測定システムMCP-S310〔三菱油化（株）社製〕を用い、温度依存性の抵抗測定には、熱電能測定装置ZEM-1S〔真空理工（株）社製〕を用いて実施した。

〈性能測定2：ゼーベック係数の測定〉ゼーベック係数（ $\text{V}/\text{K}=\text{VK}^{-1}$ ）の測定は、熱電能測定装置ZEM-1S〔真空理工（株）社製〕を用いて実施し、以下のよ

うに行なった。各短冊形焼成体試料を電気炉内に入れて所定の温度に加熱しながら、試料の下端のみを別に加熱した。これによって試料の下端と上端との間には約5℃の温度差がつき、熱起電力が発生する。この起電力を電圧計で測定し、その値を温度差で割ることによってゼーベック係数が求められる。

〈性能測定3：熱伝導率の測定〉熱伝導率〔 $\text{W}/\text{mK}=\text{W}/(\text{mK})=\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}=\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 〕の測定はレーザーフラッシュ法により、熱定数測定装置TC-7000〔真空理工（株）社製〕を用いて測定した。測定雰囲気は $1 \times 10^{-4} \text{ torr}$ 以下の真空中である。

【0047】〈性能測定4：パワーファクターの算出〉パワーファクター〔 $\text{W}/\text{mK}^2=\text{W}/(\text{mK}^2)=\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}^2$ 〕は、測定された電気抵抗率及びゼーベック係数から前記式（1）により求めた。

〈性能測定5：性能指数Zの算出〉また、性能指数Z（ K^{-1} ）は、測定された電気抵抗率 ρ 、ゼーベック係数 α 、熱伝導率 λ の値を基に前記式（2）により求めた。

【0048】〈性能評価試験1：焼成品〉表3に、焼成品（大気雰囲気中で合成したもの、すなわち前記仮焼を経て本焼成してなる焼成品）の試料のうち、基本酸化物 In_2O_3 及びこれにSn、Zr、Tiの各元素をドーパした幾つかの試料についての室温域（約18～25℃）での電気抵抗率、ゼーベック係数及びパワーファクターの実測値を示している。表3のとおり、基本酸化物に対してSn、Zrをドーパした試料の電気抵抗率は、基本酸化物に対していずれも改善されている。なお、 $(\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_3$ （ $x=0.01$ ）、 $(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$ （ $x=0.0001, 0.01$ ）の室温域でのパワ

ーファクターについては、基本酸化物より小さいが、後述図21、図25のとおり、これらの場合は高温域で改善される。例えば $(\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.0$ 1) の場合は約150～300℃の範囲で基本酸化物に

対して改善されている。

【0049】

【表 3】

In₂O₃系空气中焼成品の抵抗率、ゼーベック係数およびパワーファクター

	抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ゼーベック係数 ($\mu \text{V/K}$)	パワーファクター (W/mK^2)
In_2O_3	3.81	-640	1.07×10^{-8}
$(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.0001$)	1.37×10^{-1}	-183	2.44×10^{-8}
$(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.01$)	5.69×10^{-2}	-44.3	3.45×10^{-8}
$(\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.0001$)	2.39	-523	1.14×10^{-8}
$(\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.01$)	3.10×10^{-1}	-134	5.79×10^{-8}
$(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.0001$)	1.03	-250	6.07×10^{-8}
$(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.01$)	3.78×10^{-1}	-46.9	5.85×10^{-8}

(備 考) 抵抗率 = 電気抵抗率

【0050】〈性能評価試験2：焼成品〉図13～15は、 $(\text{In}_{0.995}\text{A}_{0.005})_2\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Ce}, \text{Pr}$) の焼成品の電気抵抗率、ゼーベック係数及びパワーファクターの温度依存性についての実測値を示す図であり、図16～17は、 $(\text{In}_{0.995}\text{A}_{0.005})_2\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Sn}, \text{Ti}, \text{Ce}, \text{Pr}$) の焼成品の熱伝導率等(30℃)及び性能指数の温度依存性についての実測値を示す図である。図13は電気抵抗率であるが、縦軸は指数目盛で示している。この点、以下、電気抵抗率の図についても同じである。図13のとおり、電気抵抗率は、基本酸化物 In_2O_3 に対して $\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}$ をドーブした焼成品は、基本酸化物 In_2O_3 (図13中、non-dopeと記載したもの、以下同じ) の焼成品に対して、いずれも大きく低下し格段に改善されている。Ceをドーブした焼成品は基本酸化物の焼成品とほぼ同等であり、Pr(3価の元素)をドーブした焼成品は基本酸化物の焼成品に対して悪くなってしまう。

【0051】図14のとおり、ゼーベック係数については、基本酸化物 In_2O_3 に対して $\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}$ をドーブした焼成品は、基本酸化物の焼成品に対して小さいが、温度による変動が少なことを示している。Ceをドーブした焼成品は、基本酸化物の焼成品とほぼ同等である。Prをドーブした焼成品は、基本酸化物の焼成品に対して大きい、温度による変動が非常に大きい。なお、図14におけるゼーベック係数の値は“－(マイナス)”であるが、これはn型の伝導性を有することを意味する。この点、ゼーベック係数に係る他の図面及び表についても同じである。

【0052】図15のとおり、パワーファクターについては、基本酸化物 In_2O_3 に対して Sn をドーブした焼成品は、基本酸化物の焼成品に対して、常温から400℃、あるいはそれ以上の温度範囲にわたり大きく改善され、 Zr, Ti についても、温度約200℃以上の温度で改善されている。Ceをドーブした焼成品は基本酸

物の焼成品とほぼ同等であり、Prをドーブした焼成品は基本酸化物の焼成品に対して約200℃近辺で僅かに改善が見られるに過ぎない。

【0053】図16のとおり、熱伝導率(30℃)については、基本酸化物 In_2O_3 に対して Ti をドーブした焼成品は、基本酸化物の焼成品に対して、格段に改善されている。 Sn, Ce については基本酸化物とほぼ同等であるが、Prをドーブした焼成品は基本酸化物の焼成品に対して悪化している。図16には、熱拡散率、密度、熱容量の実測値も併記しているが、 Ti をドーブした焼成品では熱拡散率についても改善が見られ、その他の元素では熱伝導率の傾向とほぼ同様な傾向を示している。

【0054】図17のとおり、性能指数については、パワーファクターとほぼ同様な傾向を示し、基本酸化物 In_2O_3 に対して Sn をドーブした焼成品は、基本酸化物の焼成品に対して、常温から400℃、あるいはそれ以上の温度にわたり大きく改善されている。 Ti についても、約200℃以上の温度で格段に改善されている。Ceをドーブした焼成品は基本酸化物の焼成品とほぼ同等ないし幾分下回り、Prをドーブした焼成品は基本酸化物の焼成品に対して約200℃近辺で僅かに改善が見られるに過ぎない。

【0055】以上、図13～17のように、基本酸化物 In_2O_3 に対して $\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}$ をドーブした焼成品は、ゼーベック係数については、基本酸化物の焼成品に対して小さいが、図13のとおり電気抵抗率が格段に改善されることから、パワーファクターと性能指数が大きく改善されている。なお、基本酸化物に対して Zr をドーブした焼成品の熱伝導率と性能指数については、 Ti をドーブした焼成品の場合に準じた値が得られた。

【0056】〈性能評価試験3：焼成品〉図18～21は、 $(\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0\sim0.100$) の焼成品の電気抵抗率、ゼーベック係数及びパワーファクターの温度依存性についての実測値を示す図である。図1

【0063】図31のとおり、熱伝導率については、基本酸化物I In_2O_3 に対して、特にTi、Prをドーブしたものの窒素アニール品は格段に改善され、Sn、Ceの場合はこれに準じて改善されている。図31には、熱拡散率、密度、熱容量の実測値も併記しているが、熱拡散率の点で熱伝導率と同様の傾向を示している。図32のとおり、性能指数については、基本酸化物I In_2O_3 にZr、Sn、Ti、Ceをドーブしたものの窒素アニール品は格段に改善されている。

ル品は、基本酸化物の窒素アニール品に対して、いずれも常温から400℃、あるいはそれ以上という広い温度範囲にわたり改善されている。このうち、特にTiの場合の改善が著しく、Zr、Snがこれに準じている。Ceの場合にもかなりの改善が見られる。これに対して、基本酸化物にPrをドーブしたものの窒素アニール品は基本酸化物の窒素アニール品とほぼ同等であり改善は見られない。

【0064】以上の事実からして、基本酸化物 In_2O_3 にZr、Sn、Tiをドーブしたものの還元アニール品は、それらの焼成品に比べて、さらに格段に改善されることが明らかである。また、前記のとおり、基本酸化物 In_2O_3 にCeをドーブした焼成品での性能は、基本酸化物の焼成品に対して改善されないが、基本酸化物にCeをドーブしたものの焼成品を還元し得る雰囲気中でアニール処理することにより、基本酸化物の焼成品に対して、またその還元アニール品に対しても、改善されることが明らかである。

【0065】〈性能評価試験6：還元雰囲気アニール品〉図33～35は、 $(\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0\sim0.100$)の窒素アニール品の電気抵抗率、ゼーベック係数及びパワーファクターの温度依存性についての実測値を示す図である。本試験で用いた各窒素アニール品は還元雰囲気アニール処理2により得られた試料である。

【0066】図33のとおり、電気抵抗率については、基本酸化物 In_2O_3 ($x=0$)にZrをドーブしたもの

の窒素アニール品は、基本酸化物の窒素アニール品に対して、いずれも大きく低下し、格段に改善されていることがわかる。図34のとおり、ゼーベック係数については、Zrをドーブしたものの窒素アニール品は基本酸化物 In_2O_3 に対していずれも小さい。しかし、図33のとおり電気抵抗率が大きく低下し格段に改善されていることから、図35のとおり、パワーファクターについては、基本酸化物 In_2O_3 にZrをドーブしたものの窒素アニール品は、Zrドーブ量が多い $x=0.100$ 及び0.050における約110℃以下における僅かな例外を除き、基本酸化物の窒素アニール品に対して、常温から400℃、あるいはそれ以上の広い温度範囲にわたり大きく改善されている。

【0067】〈性能評価試験7：還元雰囲気アニール品〉性能評価試験1で用いたものと同じ焼成品のN2（窒素）アニール品について性能評価試験を行った。本試験で用いた各窒素アニール品は還元雰囲気アニール処理1により得られた試料である。表4は、基本酸化物 In_2O_3 の焼成品の窒素アニール品及び基本酸化物 In_2O_3 に各元素をドーブしたものの窒素アニール品についての室温域（約18～25℃）での電気抵抗率、ゼーベック係数及びパワーファクターを示している。また、表4には、対比のため、表3に示す基本酸化物 In_2O_3 の焼成品についてのデータを転記して示している。

【0068】

【表 4】

N₂アニール品の抵抗率、ゼーベック係数、パワーファクター

	抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	ゼーベック係数 ($\mu \text{V}/\text{K}$)	パワーファクター (W/mK^2)
In_2O_3 (焼成品)	3.81	-640	1.07×10^{-6}
In_2O_3	3.05×10^{-1}	-327	3.51×10^{-6}
$(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.0001$)	1.10×10^{-4}	-88.1	6.74×10^{-6}
$(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.01$)	1.27×10^{-4}	-20.8	3.34×10^{-6}
$(\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.0001$)	4.53×10^{-1}	-434	4.18×10^{-6}
$(\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.0044$)	1.02×10^{-1}	-77.4	5.87×10^{-6}
$(\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.01$)	4.76×10^{-2}	-80.4	1.36×10^{-6}
$(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.0001$)	1.57×10^{-1}	-293	3.46×10^{-6}

(備 考) 抵抗率 = 電気抵抗率

【0069】まず、基本酸化物 In_2O_3 の窒素アニール品についてみると、表4のとおり、基本酸化物 In_2O_3 の焼成品に対して、電気抵抗率が大きく低下し格段に改善され、パワーファクターについても格段に改善されている。例えばパワーファクターについては、基本酸化物の焼成品では $1.07 \times 10^{-6} \text{W}/\text{mK}^2$ であるのに対して、窒素アニール品では $3.51 \times 10^{-6} \text{W}/\text{mK}^2$ と3倍以上の改善がなされている。また、表4には記載していないが、390℃における電気抵抗率及びパワーファクターを測定したところ、基本酸化物の焼成品では、それぞれ $0.39 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $3.1 \times 10^{-6} \text{W}/\text{mK}^2$

であったのに対して、窒素アニール品では、それぞれ $0.126 \Omega \cdot \text{cm}$ 、 $3.7 \times 10^{-6} \text{W}/\text{mK}^2$ であった。このように、本発明によれば、基本酸化物 In_2O_3 自体についても、還元雰囲気中でアニール処理することによりその性能が改善されることが明らかである。

【0070】次に、基本酸化物 In_2O_3 にSn、Zr、Tiをドーブした試料についてみると、表4のとおり、窒素雰囲気中でアニール処理することにより、電気抵抗率及びパワーファクター共に、基本酸化物 In_2O_3 の焼成品に対して、すべて格段に改善されている。なお、 $(\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.01$)及び $(\text{In}_{1-x}$

$Zr_x)2O_3$ ($x=0.0001$) のパワーファクターは、基本酸化物 In_2O_3 の窒素アニール品に対しては小さいが、基本酸化物の焼成品に対して改善されている。

【0071】また、基本酸化物 In_2O_3 に Sn 、 Zr 、 Ti をドーブした試料を基本酸化物 In_2O_3 の窒素アニール品と比較すると、電気抵抗率が著しく低下し改善され、パワーファクターが有意に改善されている。例えば $(In_{1-x}Zr_x)2O_3$ ($x=0.0044$) で $5.87 \times 10^{-5} W/mK^2$ 、 $(In_{1-x}Zr_x)2O_3$ ($x=0.01$) で $1.36 \times 10^{-4} [=13.6 \times 10^{-5}] W/mK^2$ という高い値を示している。なお、 $(In_{1-x}Zr_x)2O_3$ ($x=0.0001$) は電気抵抗率、ゼーベック係数について例外的であるが、パワーファクターについては $4.16 \times 10^{-5} W/mK^2$ の値を示し、基本酸化物 In_2O_3 の N_2 (窒素) アニール品に対して改善さ

れている。

【0072】上記のとおり、まず室温域において、基本酸化物 In_2O_3 に対して、特に Zr 、 Sn 、 Ti をドーブした場合、還元雰囲気下のアニール処理により電気抵抗率を格段に下げることができ、パワーファクターが改善される。そこで、室温 ($18 \sim 24^\circ C$) 域以降、高温域に至るまでの諸熱電特性について測定し、評価を行った。図36～40は、そのうち $(In_{1-x}Zr_x)2O_3$ ($x=0.00005 \sim 0.05$) について、 $x=0.01$ の場合である $(In_{0.99}Zr_{0.01})2O_3$ 、すなわち $In_{1.98}Zr_{0.02}O_3$ についての結果を示す図である。また、表5に各温度における諸熱定数の実測値を示している。

【0073】

【表 5】

$In_{1.98}Zr_{0.02}O_3$ の熱定数

温度 ($^\circ C$)	熱拡散率 (cm^2/sec)	比熱 (J/gK)	密度 (g/cm^3)	熱伝導率 (W/mK)
RT	0.0159	0.253	3.941	1.58
100	0.0115	0.342	3.941	1.55
200	0.0083	0.413	3.941	1.35
300	0.0068	0.458	3.941	1.23
400	0.0064	0.485	3.941	1.22
500	0.0062	0.518	3.941	1.28
600	0.0056	0.565	3.941	1.24

(備考) RT = Room Temperature (室温)

【0074】図36は電気抵抗率の温度依存性を示す図である。電気抵抗率は常温域から徐々に幾分増加はするが、 $580^\circ C$ でも $0.006 \Omega \cdot cm$ であり、本発明に係る酸化物 $In_{1.98}Zr_{0.02}O_3$ [すなわち $(In_{1-x}Zr_x)2O_3$ ($x=0.01$)] が室温から $600^\circ C$ 、あるいはそれ以上にも及ぶ広い温度領域にわたって電気抵抗率が小さく、熱電変換材料として有効な特性を有することを示している。図37はゼーベック係数の温度依存性を示す図である。この値は、常温域から約 $100^\circ C$ までは減少するが、それ以降徐々に増加し、 $580^\circ C$ では $-98 \times 10^{-6} V/K$ の値を示している (なお、縦軸の符号は-であるが、前述のとおり、これは n 型であることを意味する)。図37中、「冷却後」として示すプロットは、 $600^\circ C$ まで加熱後、室温へ冷却した試料についての値であるが、図37のとおり冷却後でもゼーベック係数に大幅な低下はみられない。

【0075】図38はパワーファクターの温度依存性を示す図である。パワーファクターについては常温域から $100^\circ C$ までは低下するが、以降徐々に増加し、 $580^\circ C$ では $1.57 \times 10^{-4} W/mK^2$ ($=157 \times 10^{-6} W/mK^2$) の値を示している。図38中、「冷却後」として示すプロットは、 $600^\circ C$ まで加熱後、室温へ冷却した試料についての値であるが、パワーファクターは冷却後には返って増加し、繰り返し使用にも耐えることを示

している。図39は熱伝導率の温度依存性を示す図であり、室温域から $100^\circ C$ まで $1.6 Wm^{-1}K^{-1}$ ($Wm^{-1}K^{-1}=W/mK$) 程度と小さく、以降低下し、 $600^\circ C$ においても $1.25 Wm^{-1}K^{-1}$ という値を示している。

【0076】さらに、図40に性能指数 Z の温度依存性を示している。図40のとおり、性能指数 Z は、常温域から $100^\circ C$ までは低下するが、以降温度上昇とともに増加し、 $300^\circ C$ で $1.05 \times 10^{-4} K^{-1}$ であり、 $600^\circ C$ では $1.3 \times 10^{-4} K^{-1}$ の値を示している。このように本発明に係る Zr ドープの In_2O_3 の N_2 (窒素) アニール品は常温から $600^\circ C$ 、あるいはそれ以上にも及ぶ広い温度領域にわたって高い性能指数を有し、 n 型酸化物熱電変換材料として優れた特性を有することを示している。

【0077】〈性能評価試験8：還元雰囲気アニール品〉図41～46は、 $(In_{1-x}Ti_x)2O_3$ ($x=0 \sim 0.100$) の窒素アニール品の電気抵抗率、ゼーベック係数、パワーファクター、熱伝導率及び性能指数の温度依存性についての実測値を示す図である。本試験で用いた各窒素アニール品は還元雰囲気アニール処理2により得られた試料である。図41のとおり、電気抵抗率については、基本組成： In_2O_3 ($x=0$) に対して、 Ti をドーブしたものの窒素アニール品はいずれも大きく低下し格段に改善されていることがわかる。

【0078】図42～43はゼーベック係数であり、図43は、図42中 $x=0.001\sim0.100$ の部分を縦軸方向に拡大した図である。Tiをドーブしたものの窒素アニール品のゼーベック係数は基本酸化物 In_2O_3 の窒素アニール品に対して小さい。しかし、図41のとおりに電気抵抗率が大きく低下し格段に改善されていることから、図44のとおりに、パワーファクターについては、基本酸化物 In_2O_3 に対して、Tiをドーブしたものの窒素アニール品は常温から400℃、あるいはそれ以上の広い温度範囲にわたり格段の改善がみられる。前述のとおりに、焼成品（図25参照）の段階では、基本酸化物に対して、例えば $x=0.001$ では約150℃から、 $x=0.003$ では約170℃から、 $x=0.005$ では約220℃から改善がみられるが、焼成品を還元雰囲気アニール処理することにより、常温から400℃以上の広い温度範囲にわたり格段の改善がみられる。

【0079】図45のとおりに、熱伝導率については、基本酸化物 In_2O_3 の窒素アニール品に対して、Tiをドーブしたものの窒素アニール品はいずれも低く、改善されている。図45には、熱拡散率、密度、熱容量の実測値も併記しているが、Tiをドーブしたものの窒素アニール品はドーブ量により変動はあるが、特に熱拡散率について熱伝導率と同様の傾向を示し、基本酸化物 In_2O_3 の窒素アニール品に対して改善されている。図46のとおりに、性能指数については、パワーファクターの場合と同様に格段に改善され、基本酸化物 In_2O_3 の窒素アニール品に対して、Tiをドーブしたものの窒素アニール品は常温から400℃、あるいはそれ以上という広い温度範囲にわたり格段の改善がみられる。前述のとおりに、焼成品（図27参照）の段階では、基本酸化物 In_2O_3 の焼成品に対して、 $x=0.001$ では約150℃から、 $x=0.003$ では約170℃から、 $x=0.005$ では約220℃から改善がみられるが、焼成品を還元雰囲気アニール処理することにより、常温から400℃以上という広い温度範囲にわたり格段の改善がみられる。

【0080】〈性能評価試験9：還元雰囲気アニール品〉図47～50は、 $(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0\sim0.100$)の窒素アニール品の50℃における電気抵抗率、ゼーベック係数、パワーファクター及び性能指数についての実測値を示す図である。本試験で用いた各窒素アニール品は還元雰囲気アニール処理2により得られた試料である。図47のとおりに、電気抵抗率は、基本酸化物 In_2O_3 ($x=0$)の窒素アニール品では $0.08\Omega\cdot\text{cm}$ であるのに対して、Tiをドーブしたものの窒素アニール品は、ドーブ量の増加に伴い大きく低下し、 $x=0.0075$ では $0.0008\Omega\cdot\text{cm}$ 程度となり、以降漸次増加はするが、 $x=0.100$ でも $0.002\Omega\cdot\text{cm}$ 程度であり、格段に改善されていることがわかる。

【0081】図48はゼーベック係数であり、Tiをドーブしたものの窒素アニール品は基本酸化物 In_2O_3 ($x=0$)の窒素アニール品に対して小さい。しかし、図47のとおりに電気抵抗率が大きく低下し格段に改善されていることから、図49のとおりに、パワーファクターについては、基本酸化物 In_2O_3 ($x=0$)の窒素アニール品に対して、Tiをドーブしたものの窒素アニール品は、ドーブ量の増加に伴い大きくなり、 $x=0.0075$ では $120\times 10^{-6}\text{W/mK}^2$ 程度となる。以降減少するが、 $x=0.050$ でも $55\times 10^{-6}\text{W/mK}^2$ 程度を示し、改善されていることがわかる。

【0082】図50は性能指数であり、基本酸化物 In_2O_3 ($x=0$)の窒素アニール品に対して、Tiをドーブしたものの窒素アニール品では格段の改善がみられる。基本酸化物 In_2O_3 に対するTiのドーブ量の増加に伴い大きく改善され、 $x=0.005$ では $97\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ もの値を示している。以降減少するが、 $x=0.100$ でも約 $20\times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ の値を示している。

【0083】〈性能評価試験10：還元雰囲気アニール品〉図51～54は、 $(\text{In}_{0.995}\text{Ti}_{0.005})_2\text{O}_3$ の窒素アニール品の電気抵抗率、ゼーベック係数、パワーファクター及び性能指数について常温から800℃にわたる温度範囲における実測値を示す図である。本試験で用いた各窒素アニール品は還元雰囲気アニール処理2により得られた試料である。図51のとおりに、電気抵抗率については、常温では $0.9\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ と小さく、400℃でも $2\times 10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 程度である。それ以降は大きくなるが、約600℃程度をピークに、それ以降は低下している。図52のとおりに、ゼーベック係数については、常温以降徐々に大きくなり、600℃以降では $-87\times 10^{-6}\text{VK}^{-1}$ 程度となる。

【0084】そして、図53～54のとおりに、パワーファクター及び性能指数については、両者共に同様の傾向を示し、基本酸化物 In_2O_3 の窒素アニール品に対してTiをドーブしたものの窒素アニール品は常温から800℃、あるいはそれ以上の広い温度範囲にわたりパワーファクター及び性能指数共に高い値を示し、熱電変換材料として優れた特性を示している。

【0085】〈性能評価試験11：還元雰囲気アニール品〉以上のとおり、本発明に係るn型酸化物熱電変換材料は、常温から800℃以上という広い温度範囲で有効な熱電特性を備えているが、低温域から常温域においても有効な熱電特性を備えている。本性能評価試験11はその実証例である。本試験で用いた窒素アニール品は還元雰囲気アニール処理2により得られた試料である。

【0086】図55は、 $(\text{In}_{0.995}\text{Ti}_{0.005})_2\text{O}_3$ の窒素アニール品の電気抵抗率、ゼーベック係数及びパワーファクターについて、70K (−203℃) から700K (427℃) にわたる温度範囲における実測値を示す図である。図55のとおりに、 $(\text{In}_{0.995}\text{Ti}_{0.005})$

2O_3 の窒素アニール品の電気抵抗率は、 70K (-203°C) で $0.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ と小さく、以降徐々に増加するが、常温 ($300\text{K} = 27^\circ\text{C}$) でも $0.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ と小さい。

【0087】また、ゼーベック係数については、 70K (-203°C) で $-10 \times 10^{-6} \text{V/K}$ ($\text{V/K} = \text{VK}^{-1}$) の値を示し、以降温度上昇とともに大きくなり、常温 ($300\text{K} = 27^\circ\text{C}$) では $-30 \times 10^{-6} \text{V/K}$ の値を示している。パワーファクターについては、 70K で $20 \times 10^{-6} \text{W/mK}^2$ の値を示し、以降温度上昇とともに大きくなり、常温 ($300\text{K} = 27^\circ\text{C}$) では $120 \times 10^{-6} \text{W/mK}^2$ という値を示している。このように本発明の n 型酸化物熱電変換材料は、低温から常温においても有効な熱電特性を備えている。

【0088】

【発明の効果】本発明の In_2O_3 系 n 型酸化物熱電変換材料は、 -200°C 程度という低温から 800°C 以上にも及ぶ広い温度領域にわたって改善された熱電特性を有し、 n 型酸化物熱電変換材料として有効な優れた特性を有する。また、本発明における還元雰囲気アニール処理してなる In_2O_3 系 n 型酸化物熱電変換材料はさらに改善された特性を有する。さらに、本発明の n 型酸化物熱電変換材料は、酸化物であることから、低温域から高温域にわたる広い温度範囲で耐久性があり、熱電変換素子として各種 p 型熱電変換材料、特に p 型酸化物熱電変換材料と共に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱電変換素子の一態様を原理的に説明する模式図。

【図2】焼成品についてXRD測定の結果を示す図。

【図3】焼成品についてXRD測定の結果を示す図。

【図4】焼成品についてXRD測定の結果を示す図。

【図5】焼成品についてXRD測定の結果を示す図。

【図6】焼成品についてXRD測定の結果を示す図。

【図7】アニール品についてXRD測定の結果を示す図。

【図8】アニール品についてXRD測定の結果を示す図。

【図9】アニール品についてXRD測定の結果を示す図。

【図10】アニール品についてXRD測定の結果を示す図。

【図11】アニール品についてXRD測定の結果を示す図。

【図12】アニール品についてXRD測定の結果を示す図。

【図13】($\text{In}_{0.995}\text{A}_{0.005}$) 2O_3 ($\text{A} = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Ce}, \text{Pr}$) の焼成品の電気抵抗率の温度依存性を示す図。

【図14】($\text{In}_{0.995}\text{A}_{0.005}$) 2O_3 ($\text{A} = \text{Zr}, \text{S}$

$\text{n}, \text{Ti}, \text{Ce}, \text{Pr}$) の焼成品のゼーベック係数の温度依存性を示す図。

【図15】($\text{In}_{0.995}\text{A}_{0.005}$) 2O_3 ($\text{A} = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Ce}, \text{Pr}$) の焼成品のパワーファクターの温度依存性を示す図。

【図16】($\text{In}_{0.995}\text{A}_{0.005}$) 2O_3 ($\text{A} = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Ce}, \text{Pr}$) の焼成品の熱伝導率の温度依存性を示す図。

【図17】($\text{In}_{0.995}\text{A}_{0.005}$) 2O_3 ($\text{A} = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Ce}, \text{Pr}$) の焼成品の性能指数の温度依存性を示す図。

【図18】($\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x$) 2O_3 ($x = 0 \sim 0.100$) の焼成品の電気抵抗率の温度依存性を示す図。

【図19】($\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x$) 2O_3 ($x = 0 \sim 0.100$) の焼成品のゼーベック係数の温度依存性を示す図。

【図20】($\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x$) 2O_3 ($x = 0 \sim 0.100$) の焼成品のゼーベック係数の温度依存性を示す図。

【図21】($\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x$) 2O_3 ($x = 0 \sim 0.100$) の焼成品のパワーファクターの温度依存性を示す図。

【図22】($\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x$) 2O_3 ($x = 0 \sim 0.100$) の焼成品の電気抵抗率の温度依存性を示す図。

【図23】($\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x$) 2O_3 ($x = 0 \sim 0.100$) の焼成品のゼーベック係数の温度依存性を示す図。

【図24】($\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x$) 2O_3 ($x = 0.001 \sim 0.100$) の焼成品のゼーベック係数の温度依存性を示す図。

【図25】($\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x$) 2O_3 ($x = 0 \sim 0.100$) の焼成品のパワーファクターの温度依存性を示す図。

【図26】($\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x$) 2O_3 ($x = 0 \sim 0.100$) の焼成品の熱伝導率等の温度依存性を示す図。

【図27】($\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x$) 2O_3 ($x = 0 \sim 0.100$) の焼成品の性能指数の温度依存性を示す図。

【図28】($\text{In}_{0.995}\text{A}_{0.005}$) 2O_3 ($\text{A} = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Pr}, \text{Ce}, \text{Pr}$) の窒素アニール品の電気抵抗率の温度依存性を示す図。

【図29】($\text{In}_{0.995}\text{A}_{0.005}$) 2O_3 ($\text{A} = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Pr}, \text{Ce}, \text{Pr}$) の窒素アニール品のゼーベック係数の温度依存性を示す図。

【図30】($\text{In}_{0.995}\text{A}_{0.005}$) 2O_3 ($\text{A} = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Pr}, \text{Ce}, \text{Pr}$) の窒素アニール品のパワーファクターの温度依存性を示す図。

【図31】($\text{In}_{0.995}\text{A}_{0.005}$) 2O_3 ($\text{A} = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Pr}, \text{Ce}, \text{Pr}$) の窒素アニール品の熱伝導率等の温度依存性を示す図。

【図32】($\text{In}_{0.995}\text{A}_{0.005}$) 2O_3 ($\text{A} = \text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}, \text{Pr}, \text{Ce}, \text{Pr}$) の窒素アニール品の性能指数の温度依存性を示す図。

【図33】($\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x$) 2O_3 ($x = 0 \sim 0.100$

0) の窒素アニール品の電気抵抗率の温度依存性を示す図。

【図34】 $(\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0\sim0.100$) の窒素アニール品のゼーベック係数の温度依存性を示す図。

【図35】 $(\text{In}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0\sim0.100$) の窒素アニール品のパワーファクターの温度依存性を示す図。

【図36】 $(\text{In}_{0.990}\text{Zr}_{0.01})_2\text{O}_3$ 、すなわち $\text{In}_{1.98}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_3$ の N_2 (窒素) アニール品の電気抵抗率の温度依存性を示す図。

【図37】 $(\text{In}_{0.990}\text{Zr}_{0.01})_2\text{O}_3$ 、すなわち $\text{In}_{1.98}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_3$ の N_2 (窒素) アニール品のゼーベック係数の温度依存性を示す図。

【図38】 $(\text{In}_{0.990}\text{Zr}_{0.01})_2\text{O}_3$ 、すなわち $\text{In}_{1.98}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_3$ の N_2 (窒素) アニール品のパワーファクターの温度依存性を示す図。

【図39】 $(\text{In}_{0.990}\text{Zr}_{0.01})_2\text{O}_3$ 、すなわち $\text{In}_{1.98}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_3$ の N_2 (窒素) アニール品の熱伝導率の温度依存性を示す図。

【図40】 $(\text{In}_{0.990}\text{Zr}_{0.01})_2\text{O}_3$ 、すなわち $\text{In}_{1.98}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_3$ の N_2 (窒素) アニール品の性能指数の温度依存性を示す図。

【図41】 $(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0\sim0.100$) の窒素アニール品の電気抵抗率の温度依存性を示す図。

【図42】 $(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0\sim0.100$) の窒素アニール品のゼーベック係数の温度依存性を示す図。

【図43】 $(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0.001\sim0.100$) の窒素アニール品のゼーベック係数の温度依存性を示す図。

【図44】 $(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0\sim0.100$) の窒素アニール品のパワーファクターの温度依存性を示す図。

【図45】 $(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0\sim0.100$) の窒素アニール品の熱伝導率等の温度依存性を示す図。

0) の窒素アニール品の熱伝導率等の温度依存性を示す図。

【図46】 $(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0\sim0.100$) の窒素アニール品の性能指数の温度依存性を示す図。

【図47】 $(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0\sim0.100$) の窒素アニール品の 50°C における電気抵抗率を示す図。

【図48】 $(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0\sim0.100$) の窒素アニール品の 50°C におけるゼーベック係数を示す図。

【図49】 $(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0\sim0.100$) の窒素アニール品の 50°C におけるパワーファクターを示す図。

【図50】 $(\text{In}_{1-x}\text{Ti}_x)_2\text{O}_3$ ($x=0\sim0.100$) の窒素アニール品の 50°C における性能指数を示す図。

【図51】 $(\text{In}_{0.995}\text{Ti}_{0.005})_2\text{O}_3$ の窒素アニール品の電気抵抗率の温度依存性を示す図。

【図52】 $(\text{In}_{0.995}\text{Ti}_{0.005})_2\text{O}_3$ の窒素アニール品のゼーベック係数の温度依存性を示す図。

【図53】 $(\text{In}_{0.995}\text{Ti}_{0.005})_2\text{O}_3$ の窒素アニール品のパワーファクターの温度依存性を示す図。

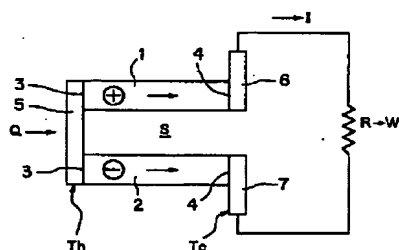
【図54】 $(\text{In}_{0.995}\text{Ti}_{0.005})_2\text{O}_3$ の窒素アニール品の性能指数の温度依存性を示す図。

【図55】 $(\text{In}_{0.995}\text{Ti}_{0.005})_2\text{O}_3$ の窒素アニール品の電気抵抗率、ゼーベック係数及びパワーファクターを示す図〔 $70\sim700\text{K}$ ($-203\sim427^\circ\text{C}$)〕。

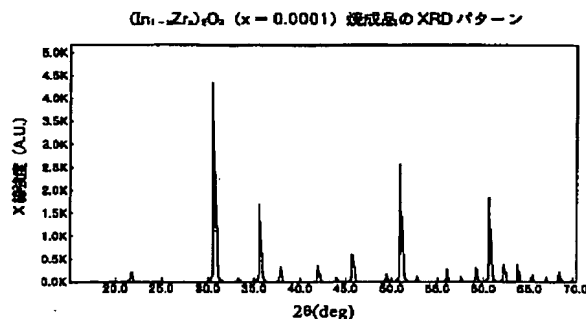
【符号の説明】

- 1 p型半導体 (p型熱電変換材料)
- 2 n型半導体 (n型熱電変換材料)
- 3 高温側接合部
- 4 低温側接合部
- 5 高温側電極
- 6、7 低温側電極
- S 絶縁空間

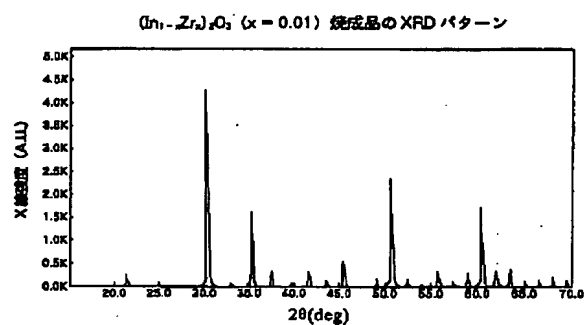
【図1】



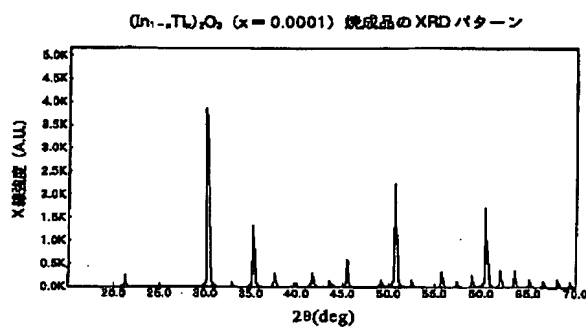
【図2】



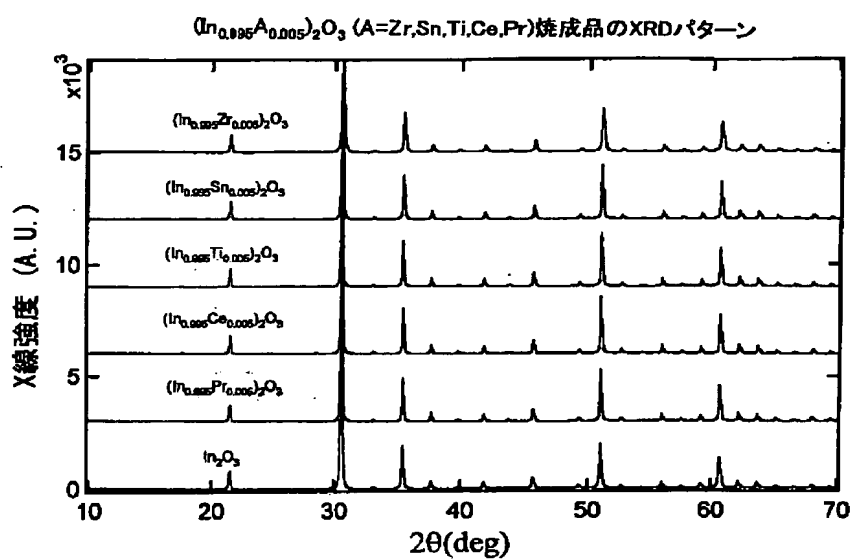
【図3】



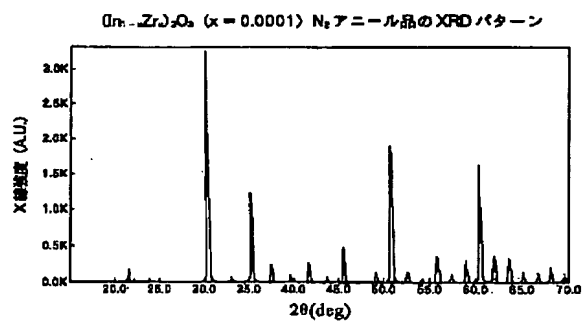
【図4】



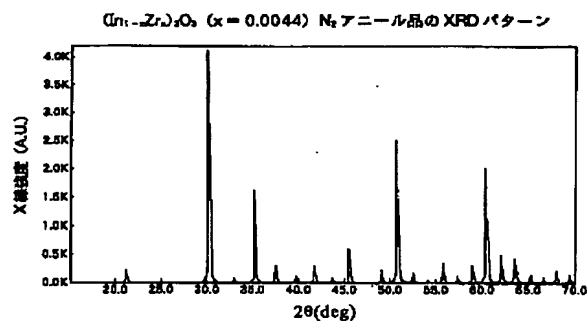
【図5】



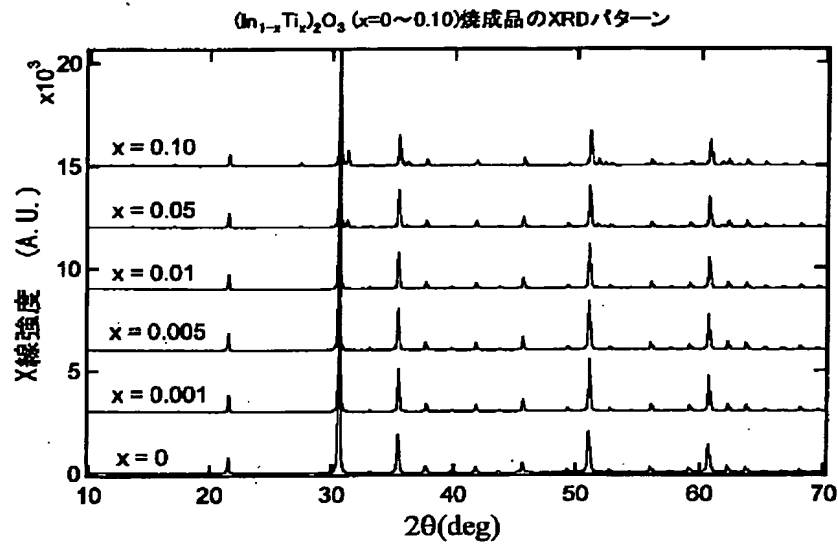
【図7】



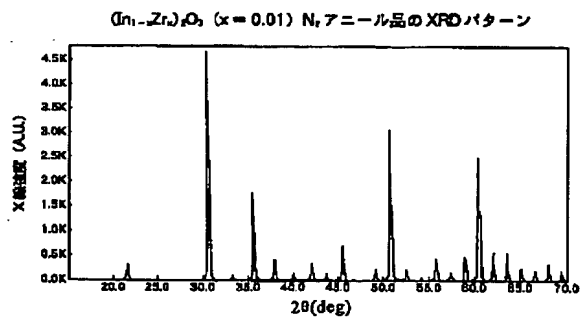
【図8】



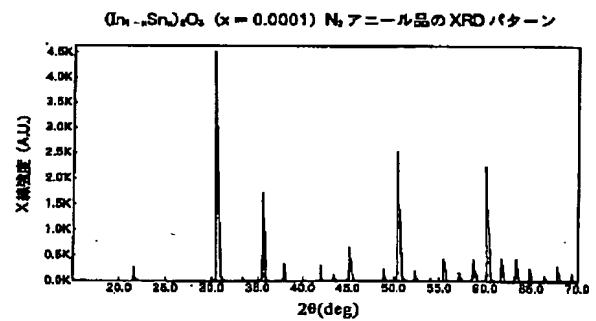
【図6】



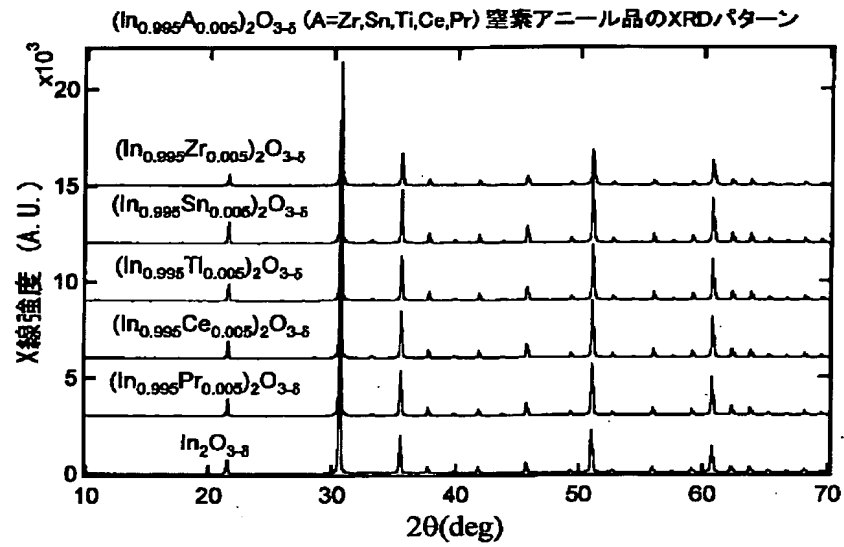
【図9】



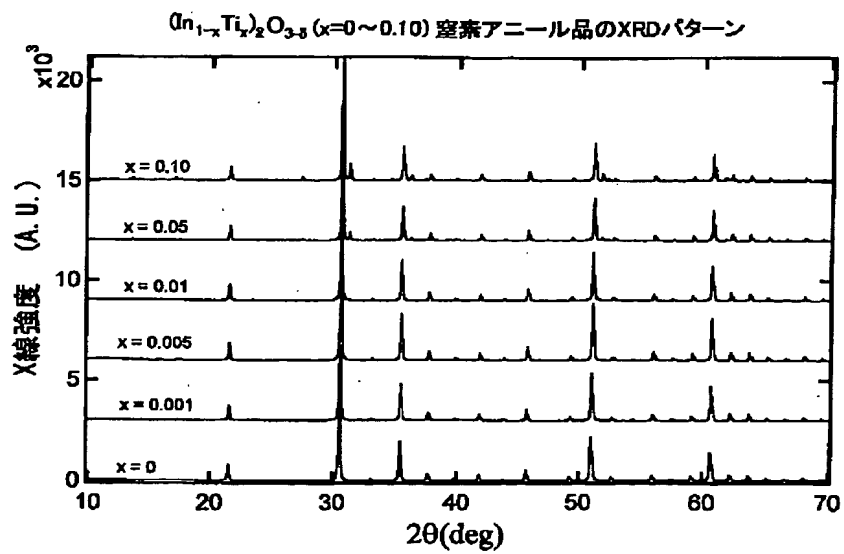
【図10】



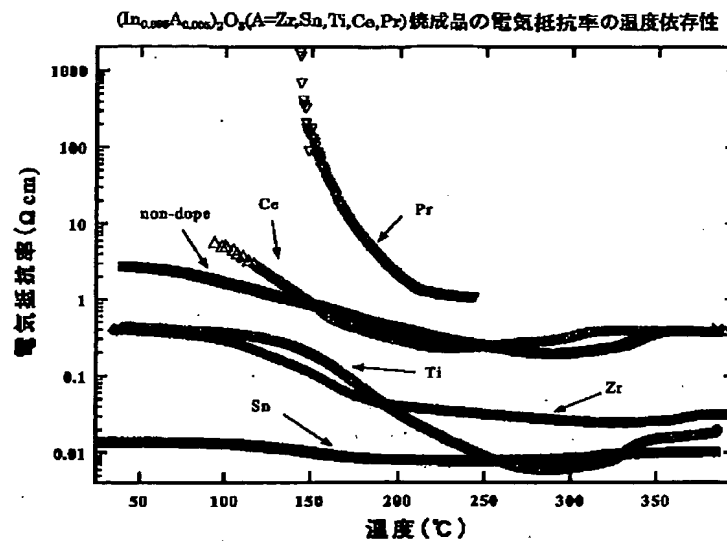
【図11】



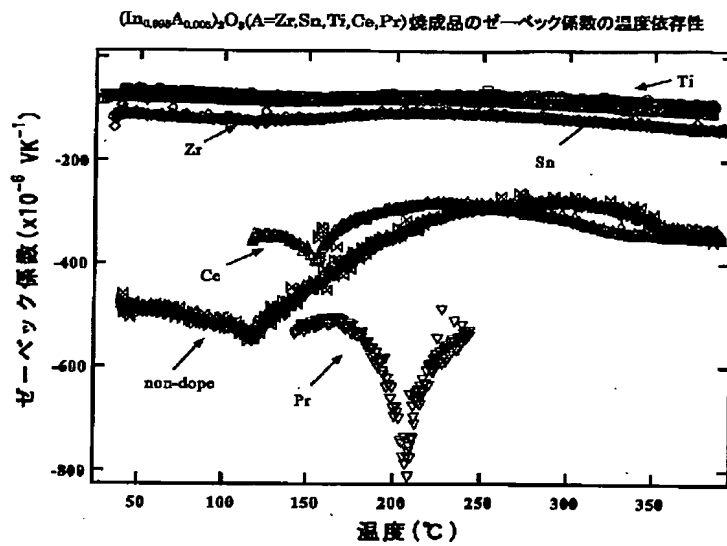
【図12】



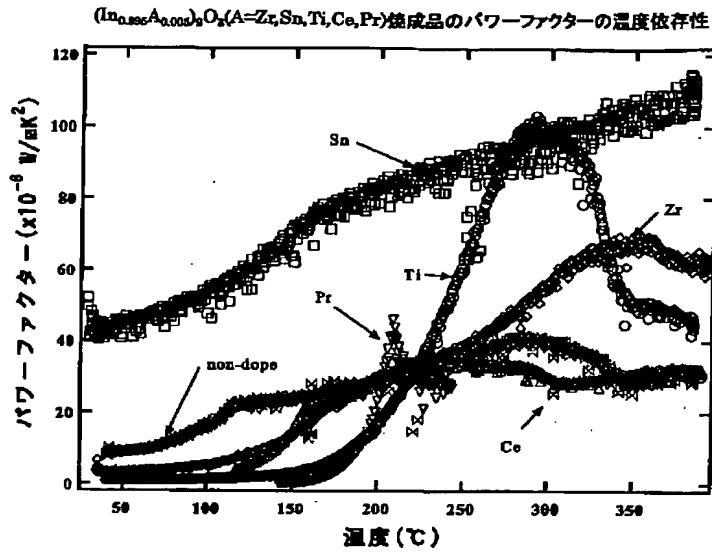
【図13】



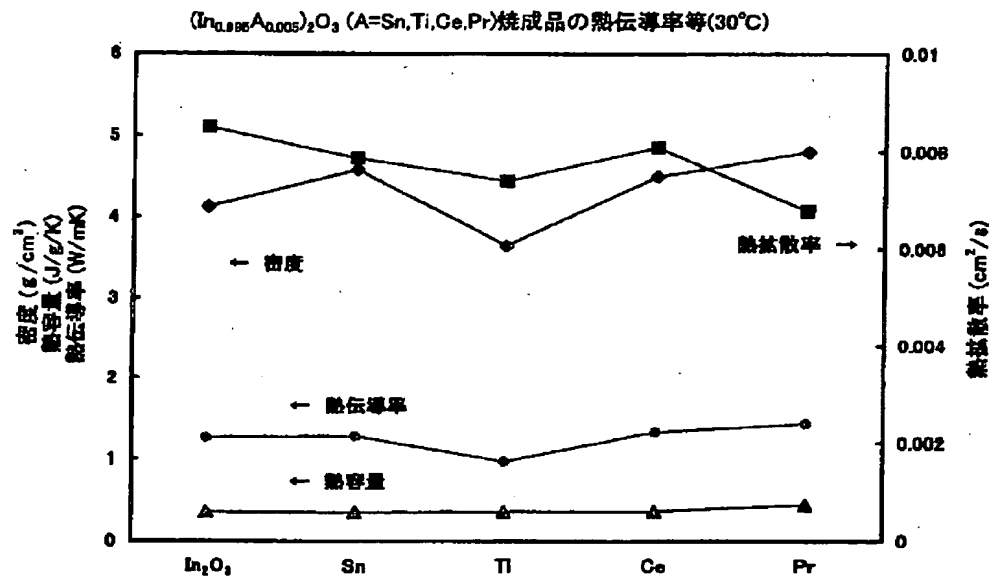
【図14】



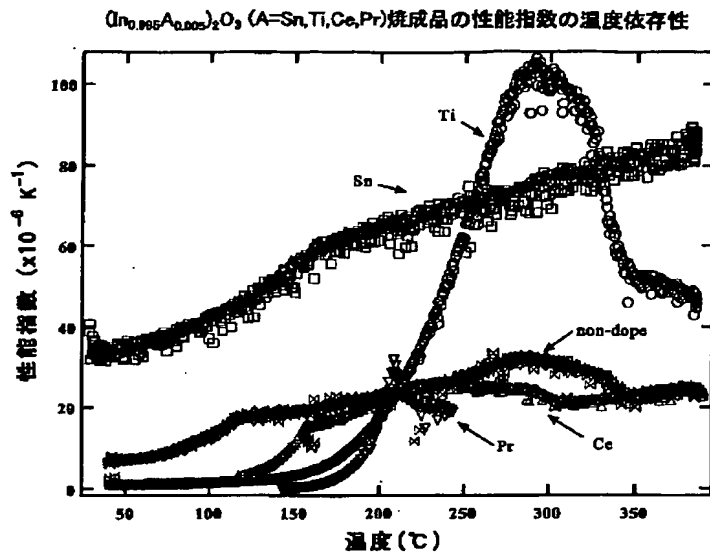
【図15】



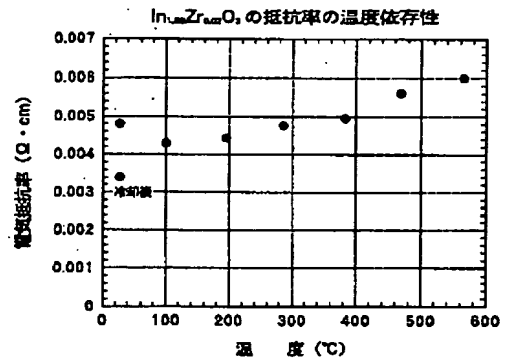
【図16】



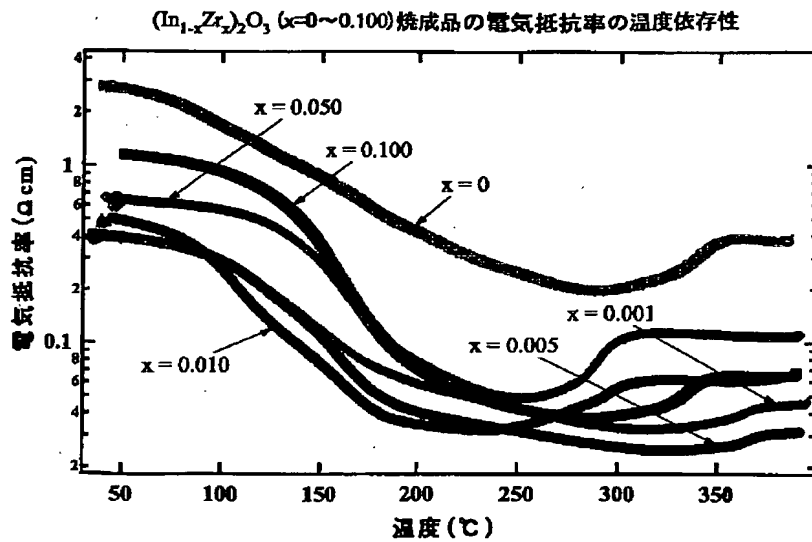
【図17】



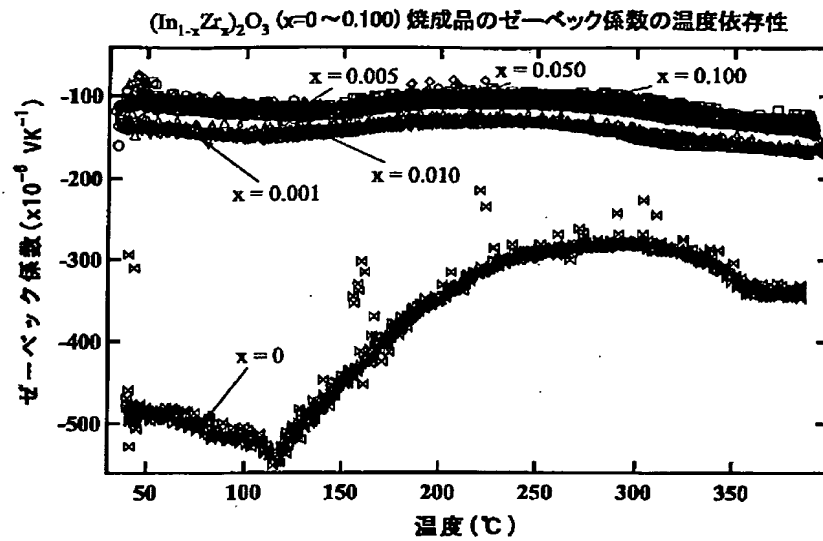
【図36】



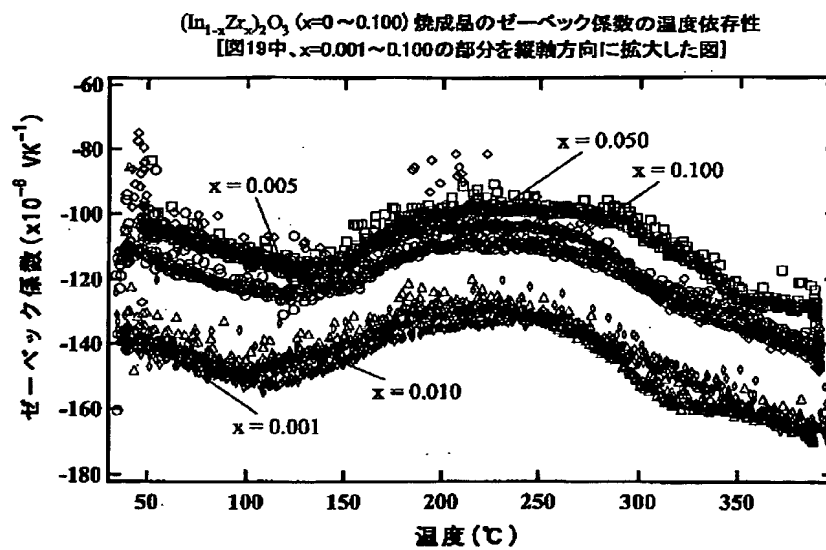
【図18】



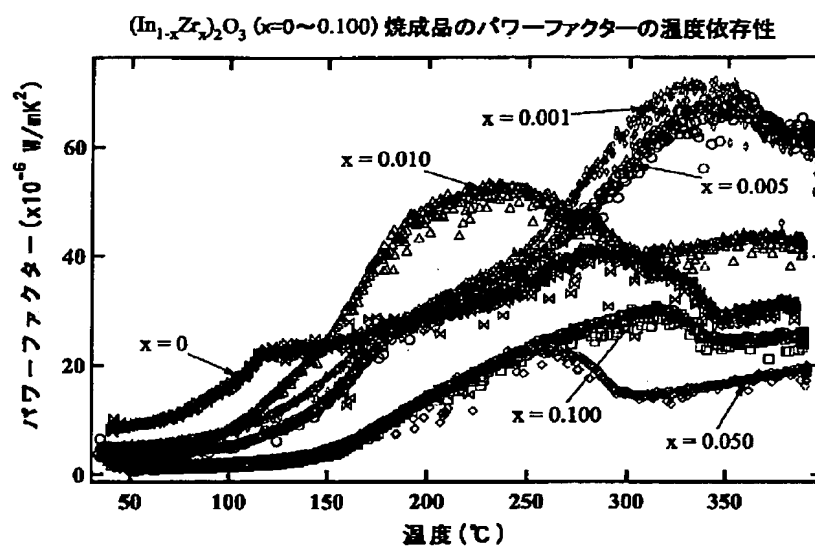
【図19】



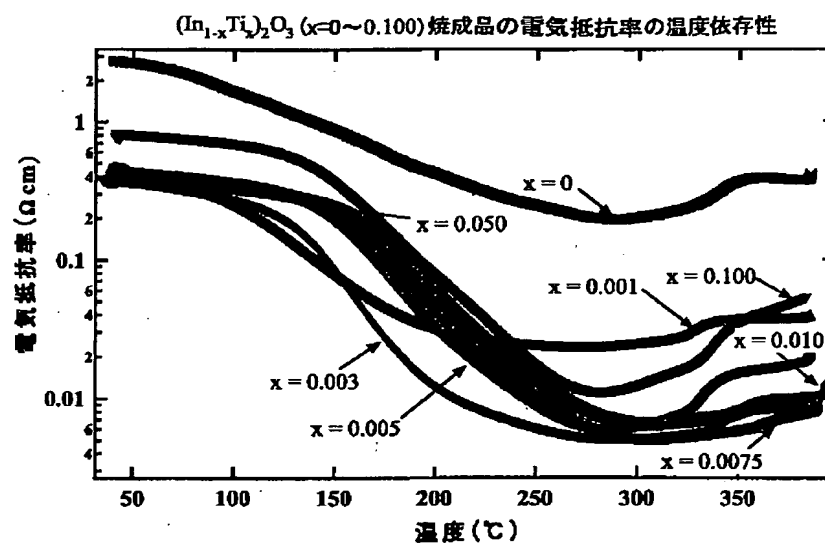
【図20】



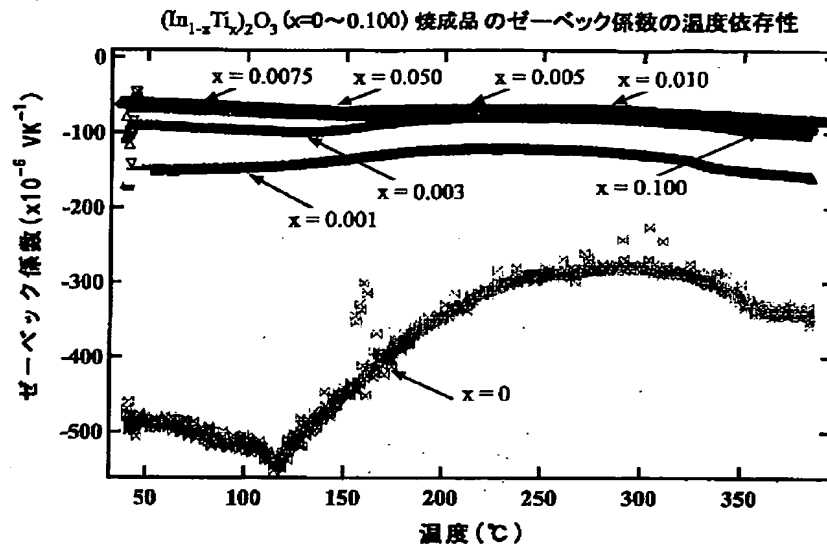
【図21】



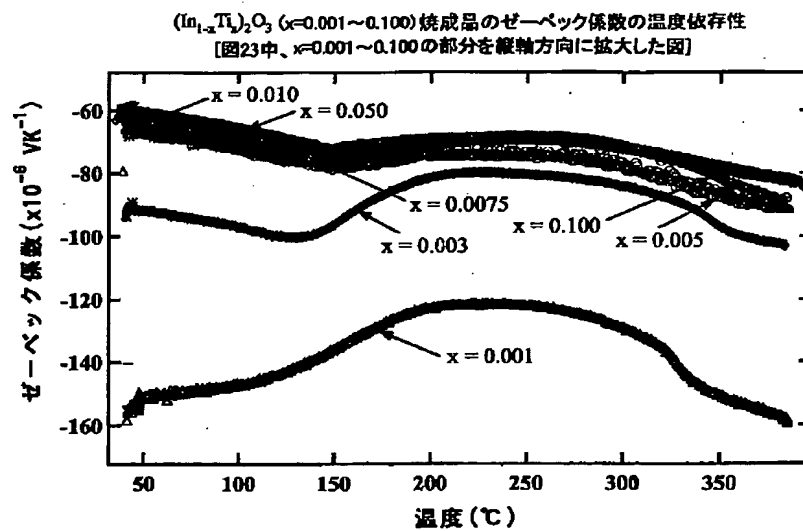
【図22】



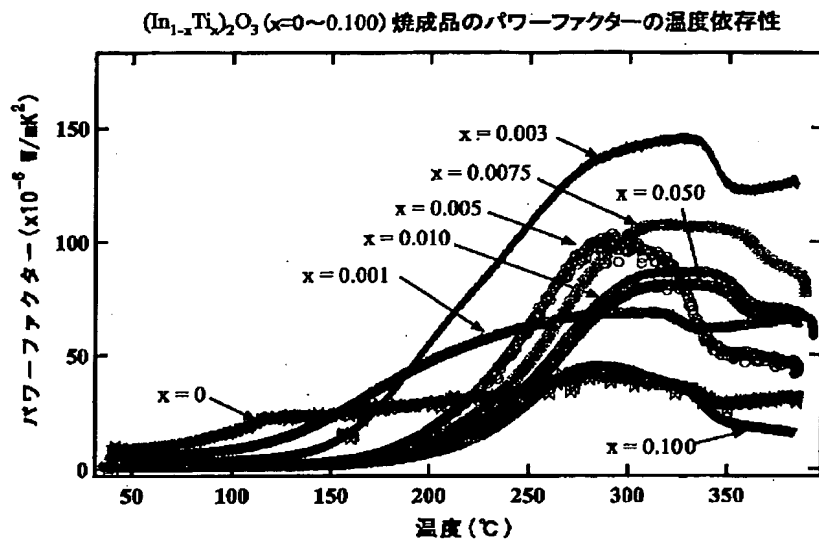
【図23】



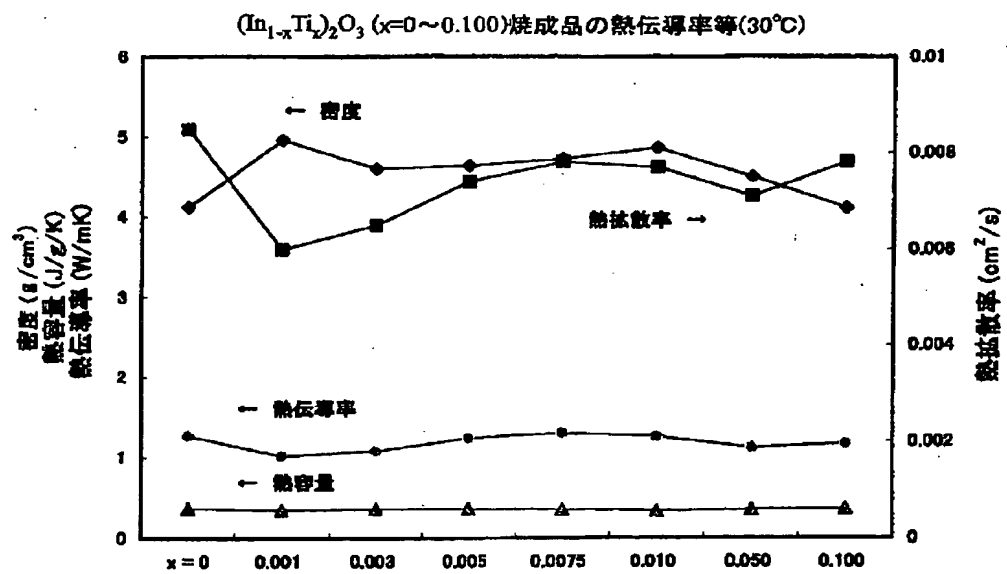
【図24】



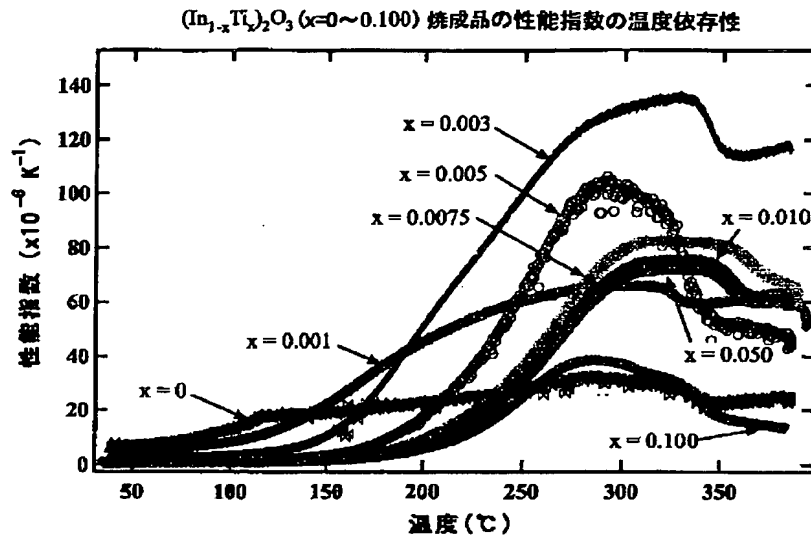
【図25】



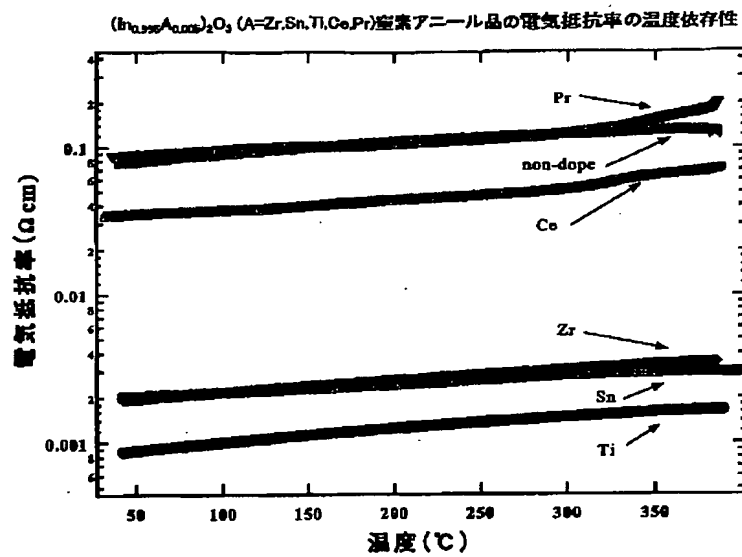
【図26】



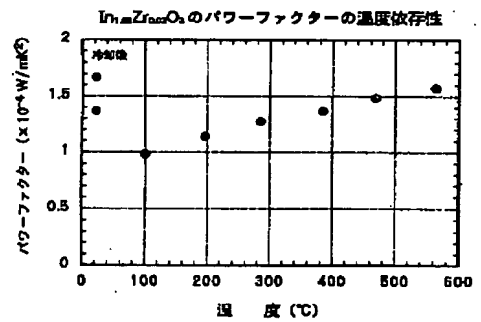
【図27】



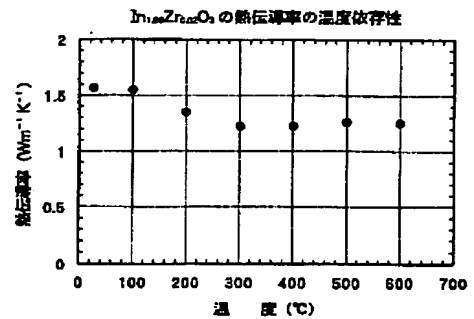
【図28】



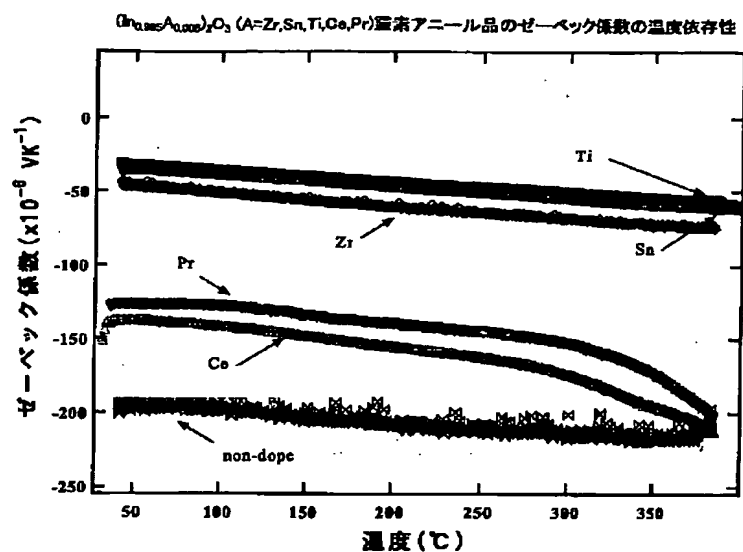
【図38】



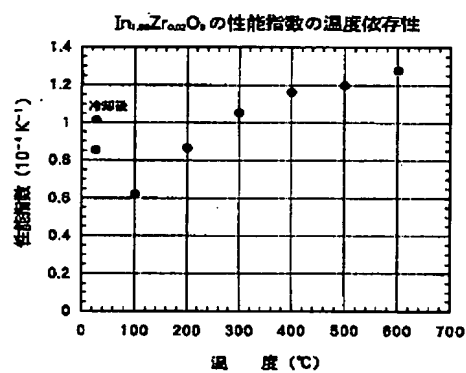
【図39】



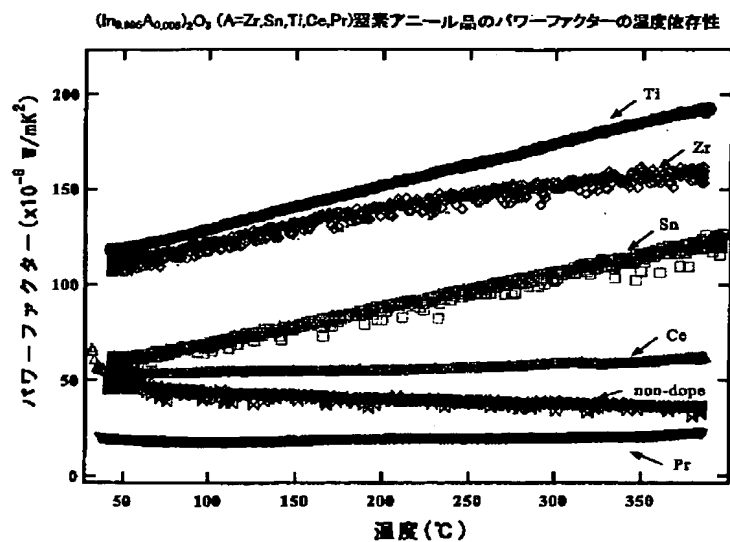
【図29】



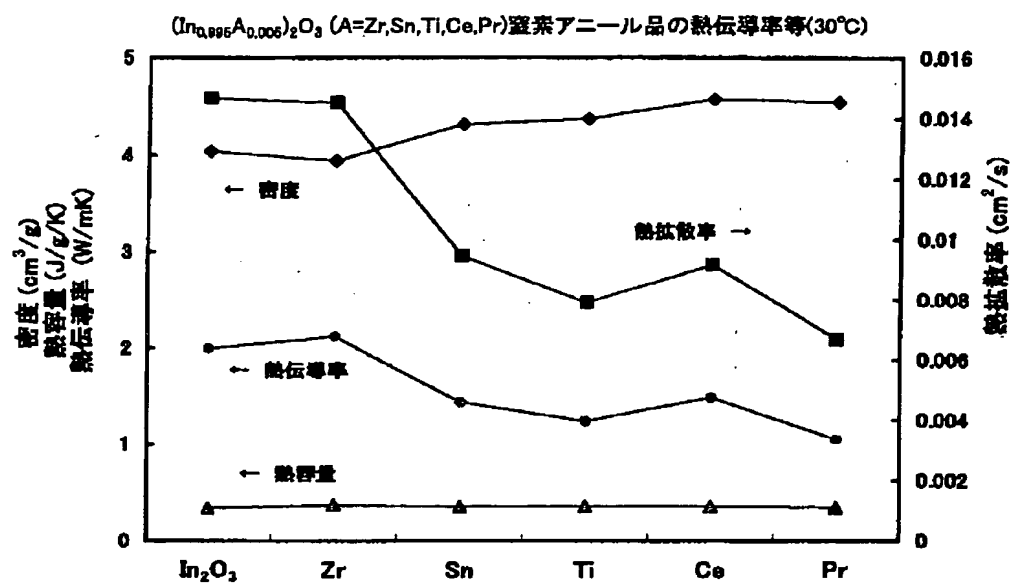
【図40】



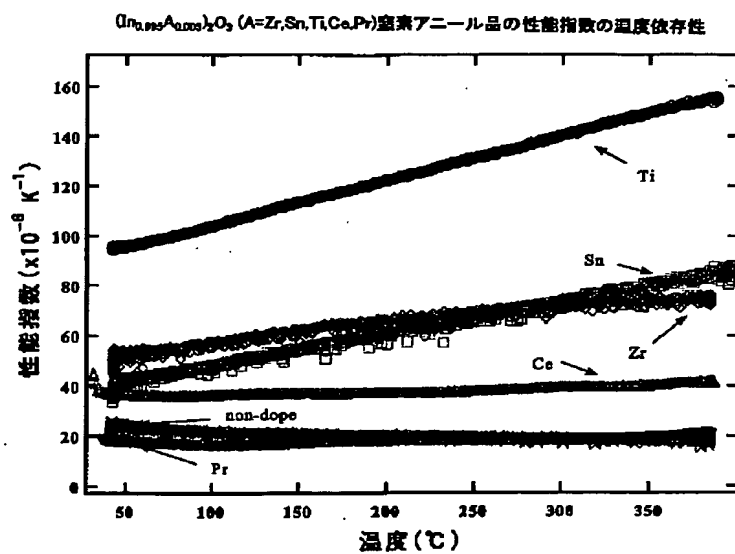
【図30】



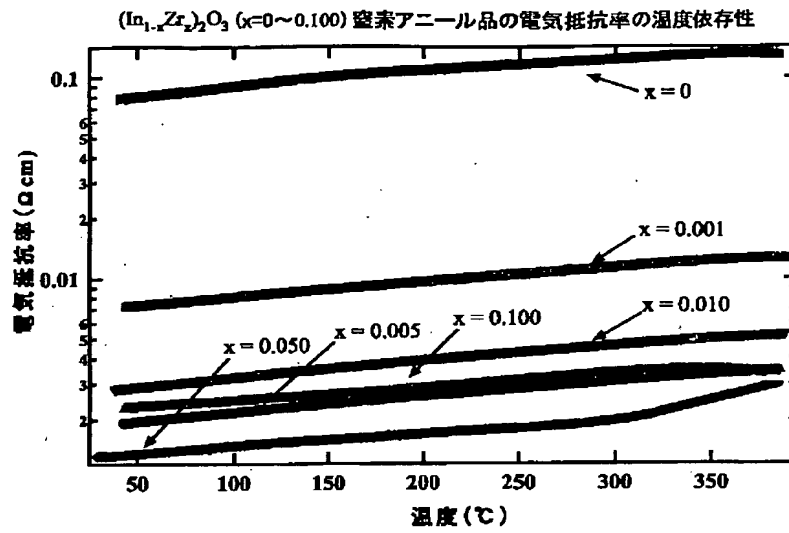
【図31】



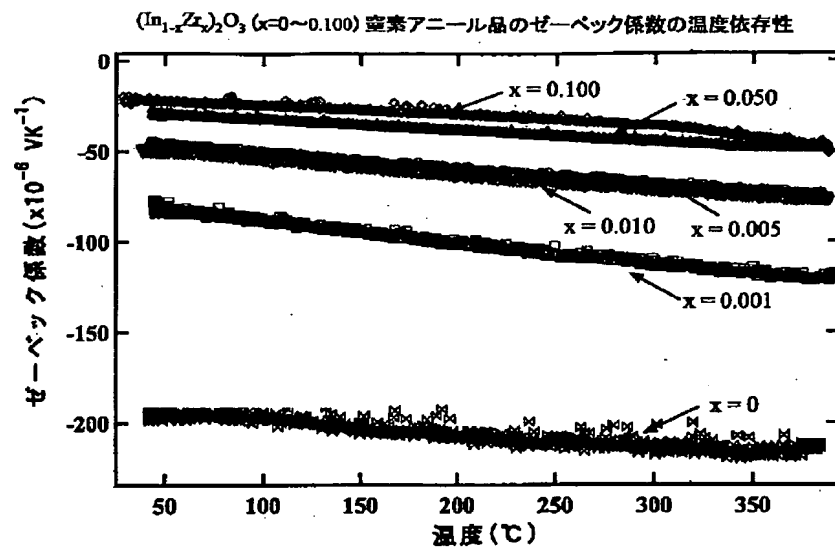
【図32】



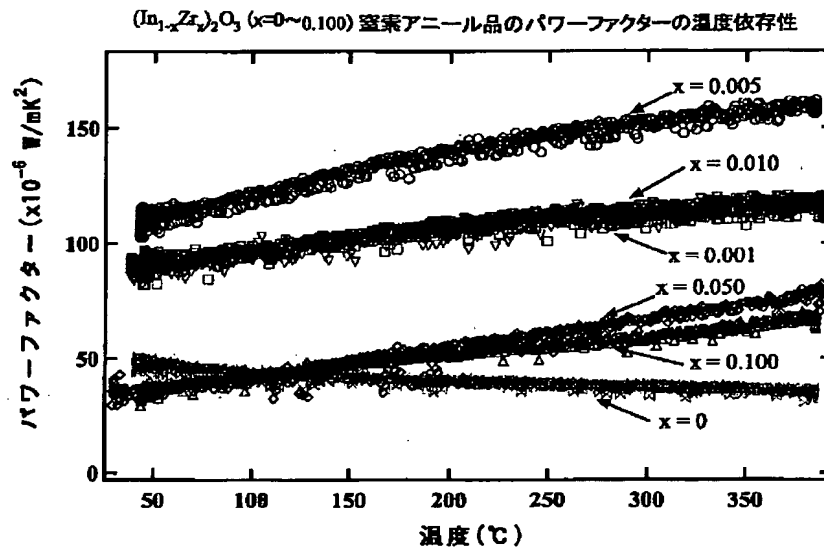
【図33】



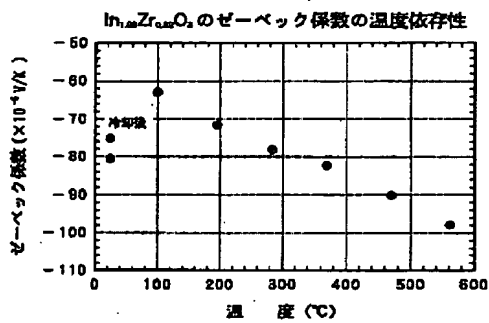
【図34】



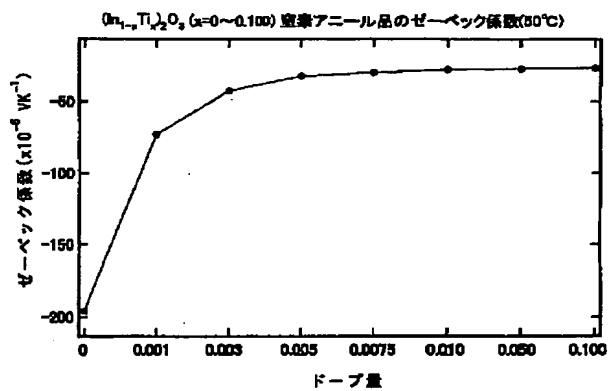
【図35】



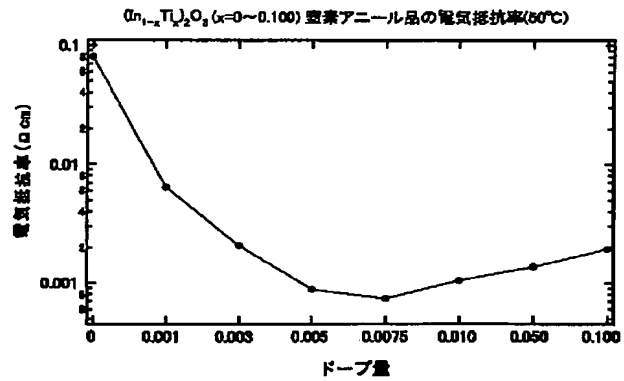
【図37】



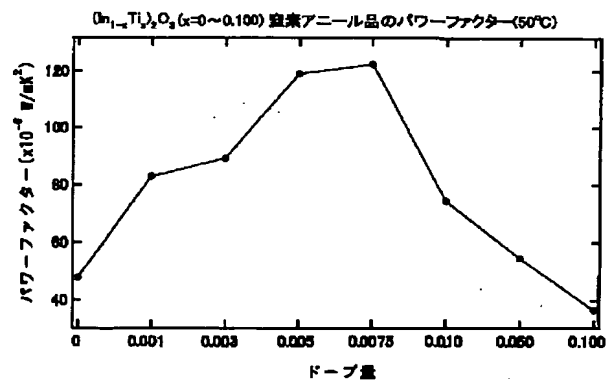
【図48】



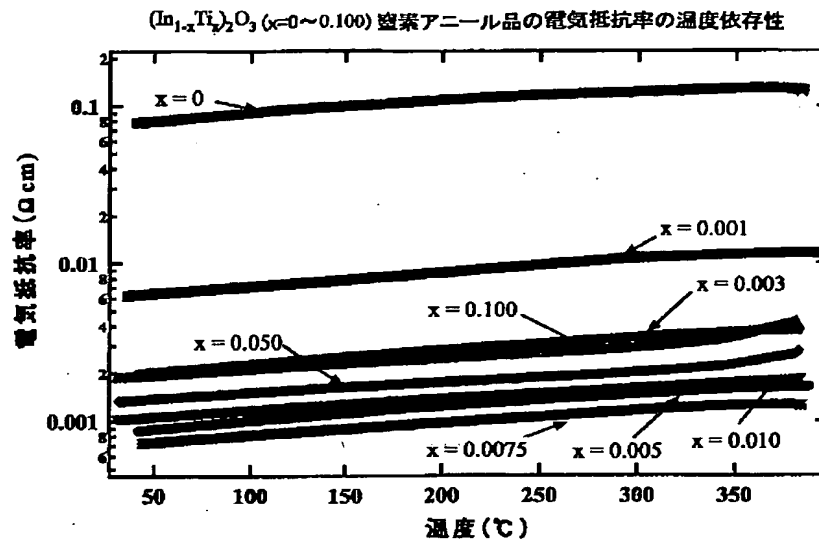
【図47】



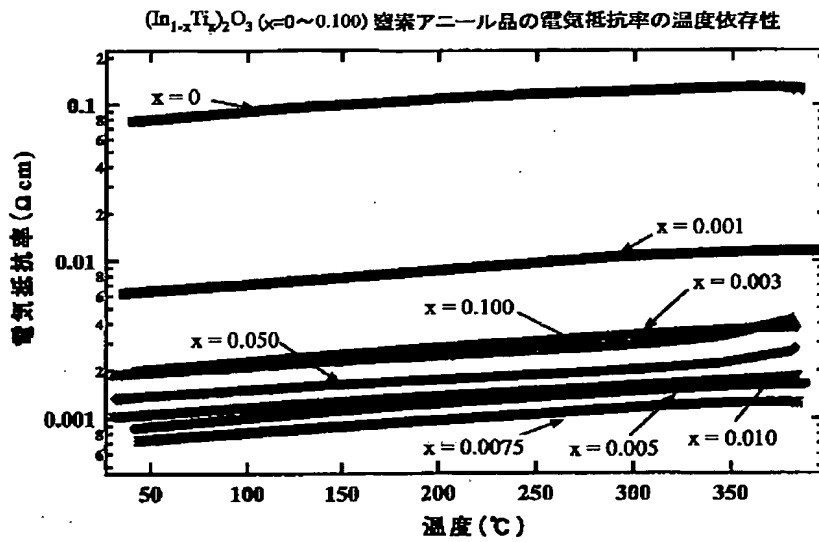
【図49】



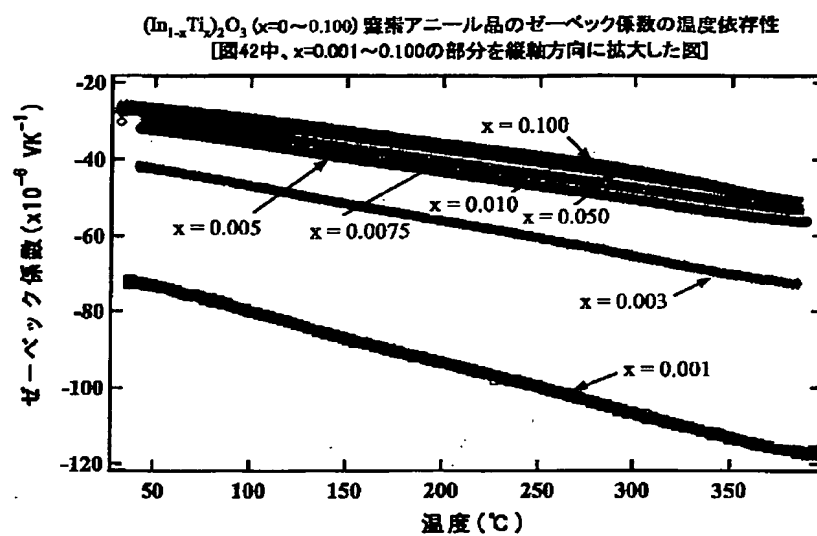
【図41】



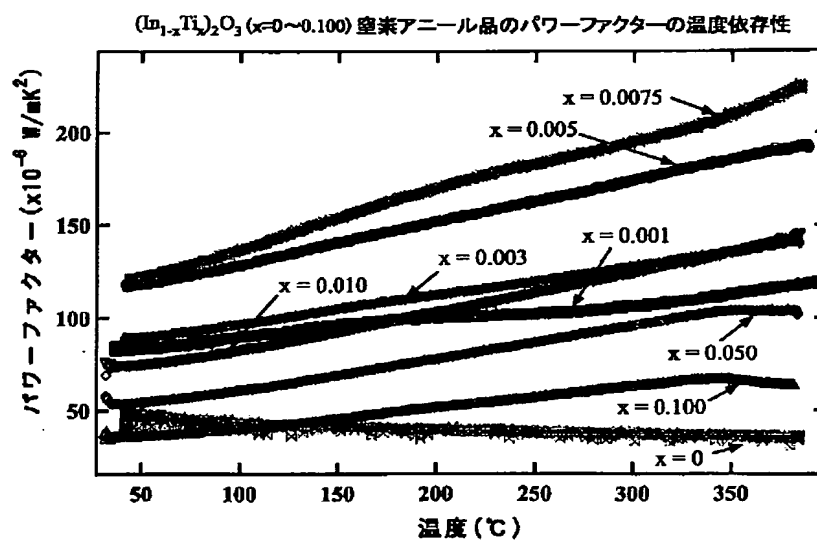
【図42】



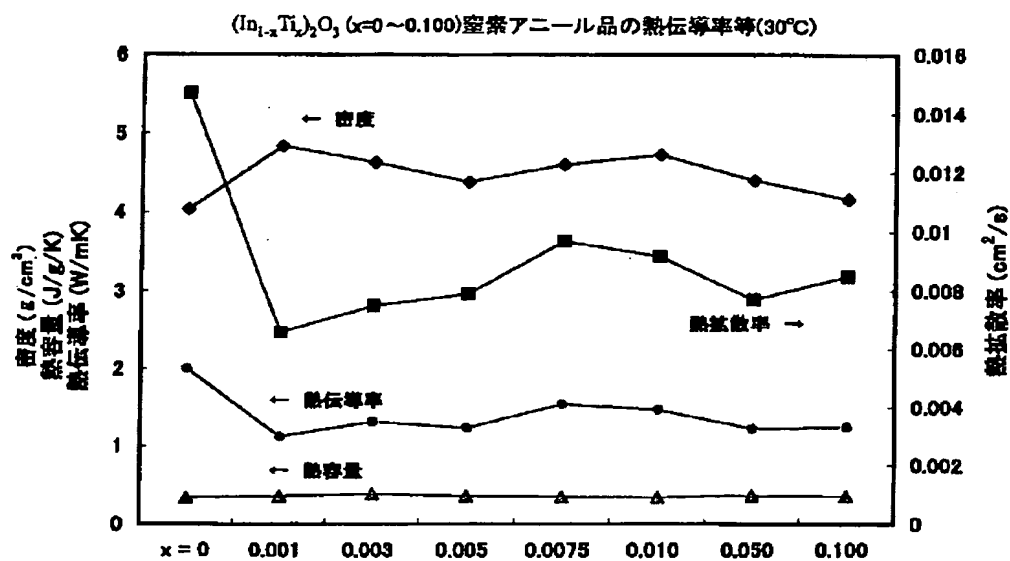
【図43】



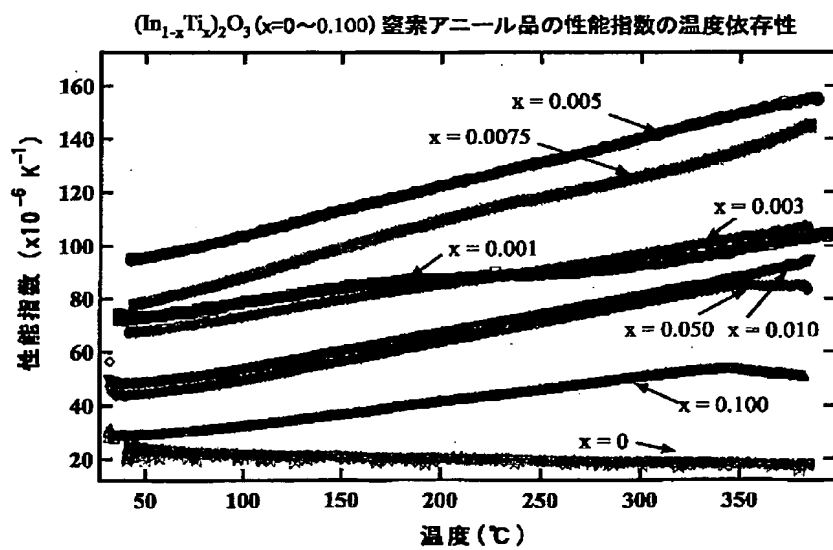
【図44】



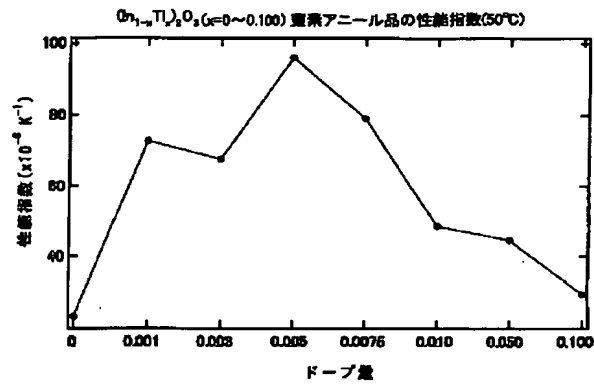
【図45】



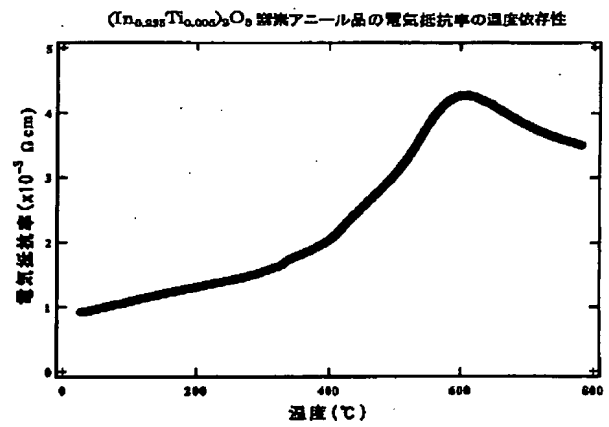
【図46】



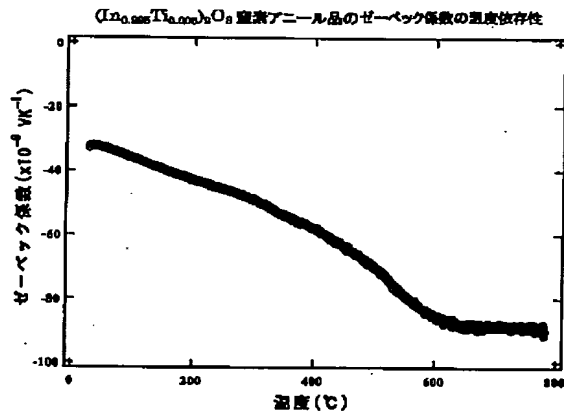
【図50】



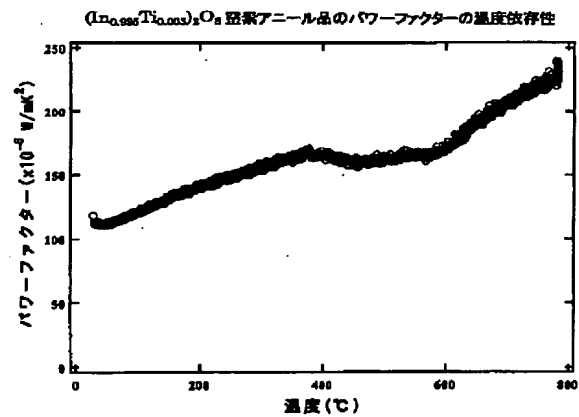
【図51】



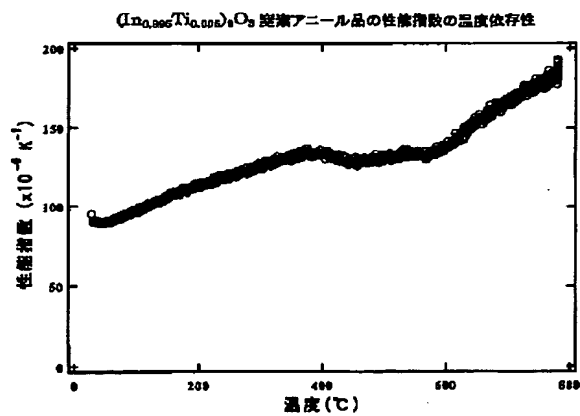
【図52】



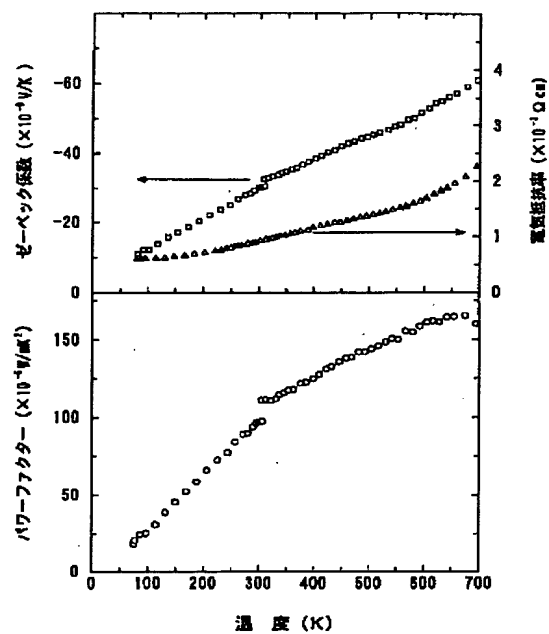
【図53】



【図54】



【図55】

($\text{In}_{0.995}\text{Tl}_{0.005}$)₂O₃ (単晶アニール品) の熱電特性